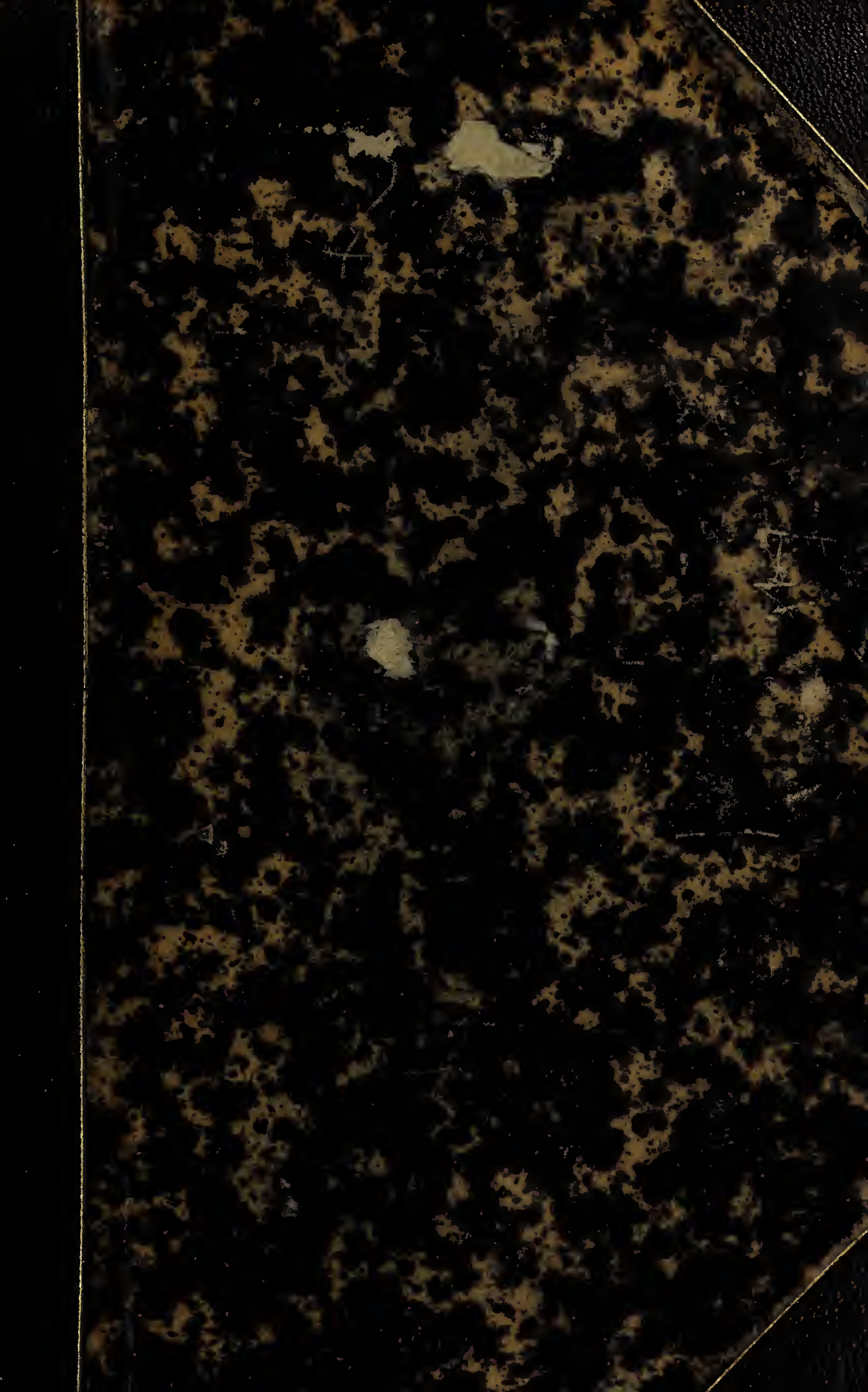
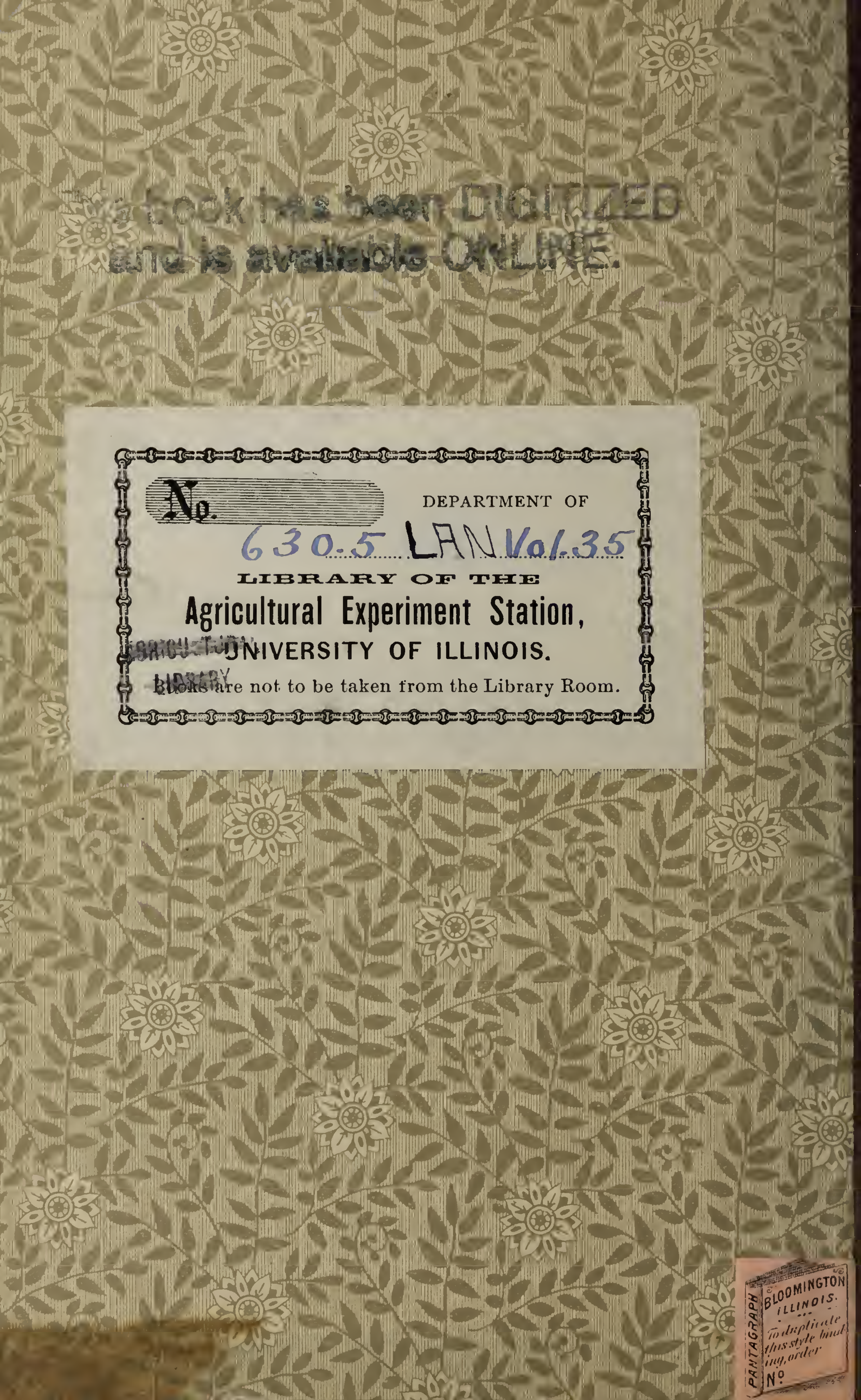
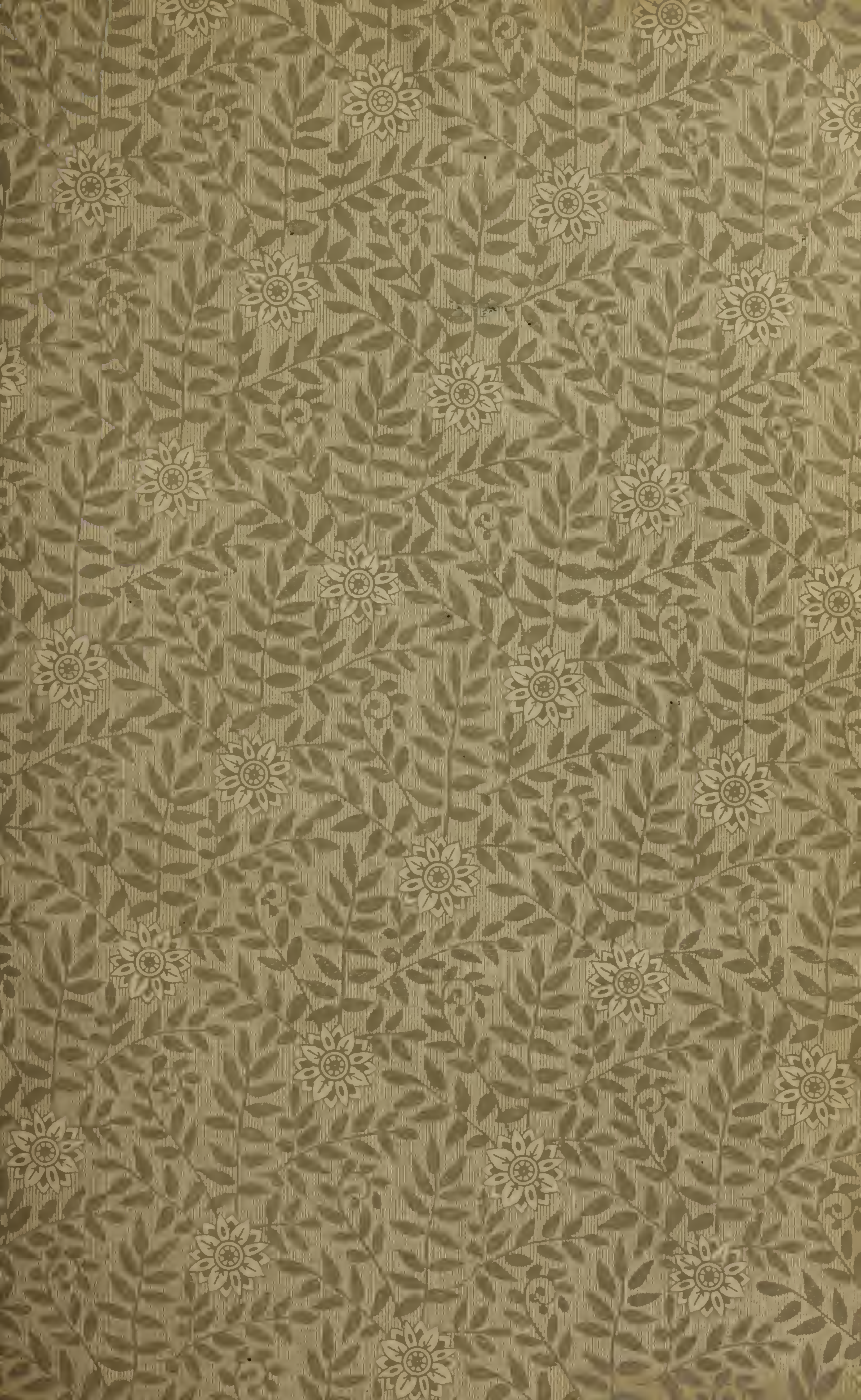




This book has been DIGITIZED and is available ONLINE.
No. 630.5 LAN Vol.35
DEPARTMENT OF
LIBRARY OF THE
Agricultural Experiment Station,
UNIVERSITY OF ILLINOIS.
Books are not to be taken from the Library Room.
AGRICULTURAL LIBRARY
PANTAGRAPH
BLOOMINGTON ILLINOIS.
To duplicate this style binding, order No.









Die landwirtschaftlichen
Versuchs-Stationen.

Organ für

naturwissenschaftliche Forschungen

auf dem Gebiete der Landwirtschaft.

Unter Mitwirkung

sämtlicher Deutschen Versuchs-Stationen

herausgegeben von

Dr. Friedrich Nobbe,

Professor an der Kgl. Akademie und Vorstand der physiologischen Versuchs- und Samenkontroll-Station zu Tharand.

„*Concordia parvae res crescunt . . .*“



Band XXXV.

BERLIN.
VERLAG VON PAUL PAREY,
Verlagshandlung für Landwirtschaft, Gartenbau und Forstwesen.
1888.



Inhaltsverzeichnis

des

XXXV. Bandes der Landw. Versuchs-Stationen.

Autoren.

Sachregister.

Allgemeines.

Verband landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im deutschen Reiche.

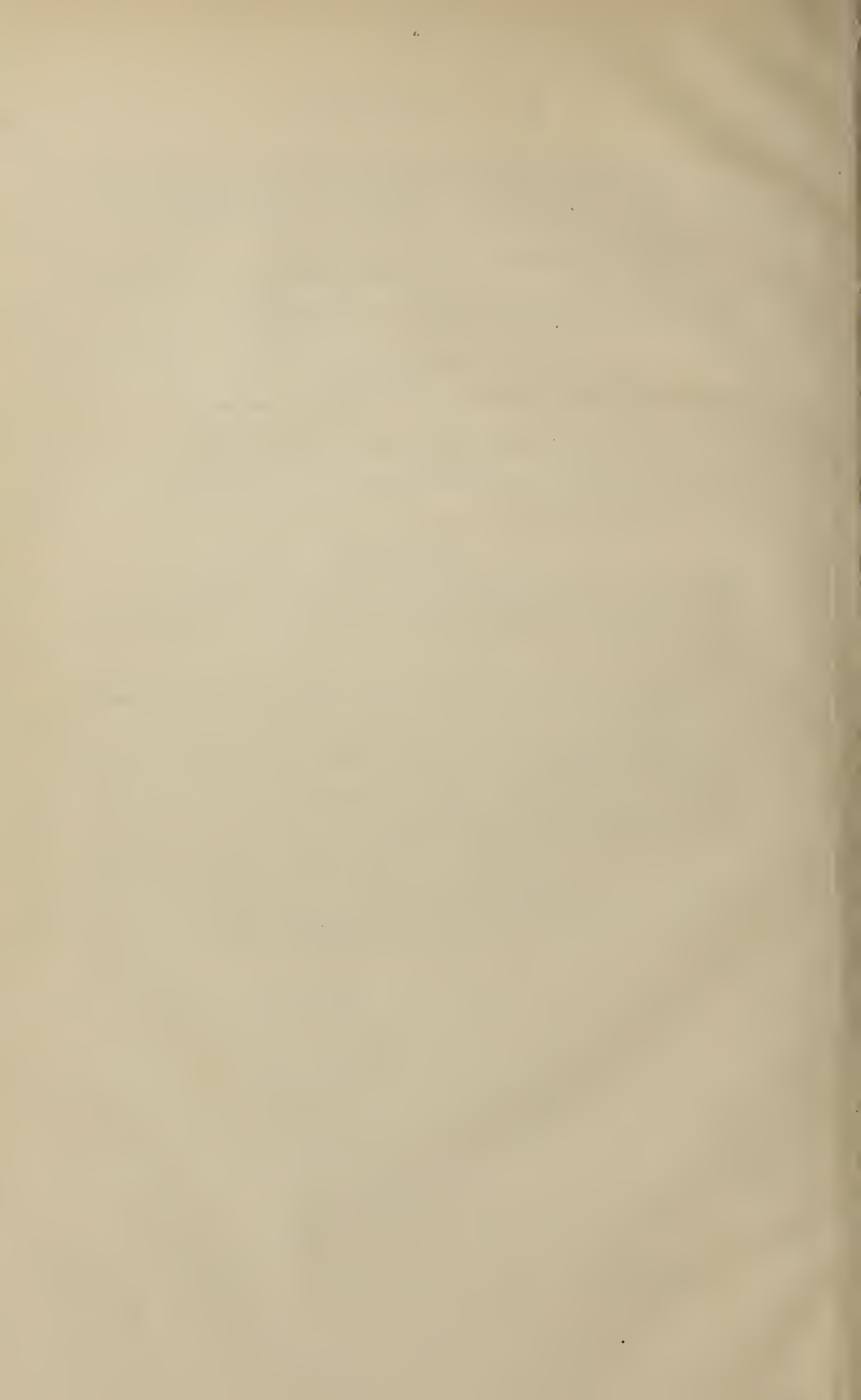
Pflanzenwachstum. Bestandteile der Pflanzen. Krankheiten.

Boden. Düngstoffe. Düngungsversuche.

Nahrungs- und Futtermittel. Fütterungsversuche.

Technisches.

Analytisches.



Über den Einflufs des Kampfers (Kampferwassers) auf die Keimkraft der Samen.

Von

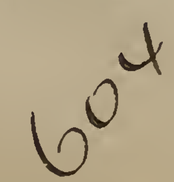
Dr. A. BURGERSTEIN, Wien.

Im „Anhang“ meiner Abhandlung: „Über einige physiologische und pathologische Wirkungen des Kampfers auf die Pflanzen, insbesondere auf Laubsprosse“[1]) habe ich einige Versuche mitgeteilt, welche zeigen sollten, ob eine wässerige Kampferlösung (1: 1000) gegenüber destilliertem Wasser einen merklichen Einflufs auf die Quellung keimfähiger Samen auszuüben vermag. Die diesbezüglich von mir gemachten Volum- und Gewichtsbestimmungen ergaben, dafs bei den in Kampferwasser quellenden Samen eine raschere, bezw. gröfsere Flüssigkeitsaufnahme stattfand, als bei den unter sonst gleichen Bedingungen im destillierten Wasser befindlichen Samen. Seither habe ich eine grofse Zahl von Keimversuchen ausgeführt, um zu ermitteln, welche Wirkung der Kampfer auf die Keimkraft (besonders älterer Samen), auf die Dauer des Keimprozesses und auf die Entwickelung des Keimlinges auszuüben imstande ist. Die vorliegende Mitteilung enthält die Ergebnisse dieser Untersuchungen.

Veranlassung hierzu bot mir eine Publikation von Vogel, (München): „Über das Verhältnis der Kampfergruppe zum Pflanzen-

---

1) Verhandl. der k. k. zoolog.-botan. Gesellsch. in Wien, Jahrg. 1884. — Das Kapitel: „Bisherige Beobachtungen“ enthält eine Zusammenstellung der Litteratur des Gegenstandes. Nachträglich fand ich noch in: *Bohnensieg*, Repertor. annuum literat. botan. period. III. 1877, p. 66 folgende, mir bis jetzt inhaltlich leider unbekannte Schrift angezeigt: *Beurier H.*, „Du camphre, comme stimulant actif sur la végétation.“ Revue horticole, XLVI., Paris 1874.



leben".[1]) Der zweite Teil dieser Schrift[2]) beschäftigt sich nämlich mit der Wirkung des Kampfers auf den Keimvorgang, und enthält Resultate, die, wenn sie richtig wären, nicht nur sehr wichtige, sondern auch z. T. aufserordentlich merkwürdige Thatsachen enthalten würden. Teils aus diesem Grunde, hauptsächlich aber deshalb, weil meine vorliegende Arbeit eine Wiederholung der Versuche Vogels in gröfserem Umfange und mit zum grofsen Teile anderen Ergebnissen bildet, referiere ich die von dem genannten Autor gemachten Beobachtungen ausführlicher, als dies sonst nötig wäre.

Samen von Lepidium sativum zeigten mit gewöhnlichem Wasser „behandelt" [3]) eine sehr unvollkommene, verzögerte Keimung, während die mit Kampferwasser benetzten Samen sehr bald, und zwar Samen vom Jahrgang 1869 [4]) nach 24 Stunden, solche vom Jahrgang 1871 nach 7 (!) Stunden gekeimt hatten. Samen von Raphanus sativus major vom Jahrgang 1866, deren Keimkraft Vogel als bereits erloschen betrachtete, keimten mit Kampferwasser behandelt schon nach *vier* Tagen, „somit *um einige Tage früher*",[5]) als die frischen Samen unter sonst günstigen Umständen."

Samen von Pisum sativum [6]) und Cucumis sativa, die ihr keimfähiges Alter bereits überschritten hatten, zeigten unter Behandlung mit Kampferwasser schon nach 40 Stunden „alle Erscheinungen des Keimvorganges", während z. B. von demselben Gurkensamen bei gewöhnlichem Anbau in fruchtbarer Gartenerde auch nach längerer Zeit kein einziger Kern auch nur „die leiseste Keimbewegung" wahrnehmen liefs. *„Dieses Beispiel ist somit ein besonders sprechender Beweis für die eigentümliche Wirkung*

---

1) Sitzungsber. d. math.-naturw. Cl. d. Bayr. Akad. der Wissenschaft III. München 1873.

2) Den Inhalt des ersten Teiles habe ich bereits in meiner eingangs erwähnten Abhandlung kritisch besprochen und die Wertlosigkeit der betreffenden Versuche dargethan.

3) Dieses Wort wiederholt sich; worin aber die „Behandlung" bestand, (also überhaupt die Versuchsmethode) ist nirgends angegeben.

4) Wie alt waren die Samen zur Zeit des Versuches?

5) Frische Samen von Rhaphanus sativus keimen unter günstigen Umständen doch auch schon nach 4 Tagen?

6) Nach der Meinung von Vogel beginnen Erbsensamen auch unter den günstigsten Verhältnissen erst nach 5—6 Tagen zu keimen.

des Kampfers auf die Belebung und Wiederbelebung (!) der Keimkraft einiger Samengattungen".[1])

Auch bei einer gröſseren Anzahl älterer „Blumensamen" war nicht nur „eine bedeutende Einwirkung des Kampfers auf Keimkraft und Keimzeit unverkennbar", sondern auch auf die spätere Entwickelung, denn „die jungen Pflanzen zeichneten sich durch eine besondere Lebenskräftigkeit und Frische, sowie durch ein dunkleres Grün vor den anderen aus."

Zu einem gerade entgegengesetzten Resultate gelangte G. Wilhelm[2]). Derselbe lieſs diverse Samen (zumeist von Getreidearten) durch 24 Stunden in Kampferwasser bezw. in Brunnenwasser quellen und legte sie dann zwischen nasses, durch Brunnenwasser feucht erhaltenes Löschpapier aus. — Zur 1. Versuchsreihe dienten Samen, die älter als 8 Jahre waren. Von diesen keimte überhaupt kein einziges Korn. — Der 2. Versuch enthielt jüngere, höchstens 6 Jahre alte Samen. In der Regel keimten die in Kampferwasser eingelegt gewesenen Samen langsamer, als die in Wasser geweichten; nur in zwei Fällen (Hafer, Gurken) ergab sich eine Differenz von 5 bezw. 3 Proz. zu gunsten der Kampferlösung. — Die 3. Versuchsreihe wurde mit frischen Samen gemacht. Auch hier wurde die Keimung durch die Kampferbehandlung verzögert.

„Das Ergebnis dieser Versuche geht also dahin, daſs der Kampferlösung der von Vogel gerühmte günstige Einfluſs auf die Keimkraft der Samen, auf die Beschleunigung der Keimung und auf die Wiederbelebung der bereits erloschenen Keimkraft alter Samen keineswegs zukommt, daſs vielmehr in den meisten Fällen eine anfängliche Verzögerung des Keimens, sowie eine schwache Entwickelung der Keimlinge im Vergleich zu Samen, welche in reinem Wasser eingeweicht sind, sich nachweisen läſst."

Im wesentlichen zu demselben Ergebnis, wie Wilhelm, gelangte unabhängig von letzterem auch Nobbe.[3]) Derselbe lieſs gut keimfähige Weizenkörner durch 6 Stunden a) in gesättigter (1: 1000),

---

1) Nur bei einem Versuch von Kleesamen schien es, „daſs die Anwendung von Kampfer unter Umständen eine nachteilige sein könne".

2) Versuche über die Einwirkung des Kampfers auf Samen. (Wiener Landwirtschaftl. Zeitg. 1875, p. 409.)

3) Handbuch der Samenkunde. Berlin, 1876, p. 286.

b) in mit der Hälfte Wassers verdünnter Kampferlösung, c) in reinem Wasser quellen, worauf die Samen zwischen feuchtes Löschpapier ausgelegt wurden. Nach 7 Tagen waren gekeimt (a und b mit schwächer entwickelten Wurzeln als c): a = 94; b = 98; c = 100 Proz. — Bei einer zweiten analogen Versuchreihe mit 12 Jahre alten Samen keimte *nicht ein einziges Korn.*

Ich will gleich hervorhehen, dafs meine (später mitzuteilenden) Versuchsresultate mit denen von Nobbe und Wilhelm im wesentlichen übereinstimmen.

Bezugnehmend auf die Entdeckungen von Vogel stellte Heckel[1]) Keimversuche mit Samen von Raphanus sativus an. Dieselben wurden zwischen kleine, mit Wasser imbibierte Wattescheiben ausgelegt. In einem Falle a) wurde den Samen 0,5 *g* pulverisierter, gewöhnlicher Kampfer — im zweiten b) 0,5 *g* Bromkampfer zugesetzt; im dritten Falle c) 0,5 *g* gewöhnlicher Kampfer und aufserdem geschah die Arrosion mit Bromwasser; im vierten Falle d) wurden die Samen nur mit Bromwasser begossen. Am raschesten (in 36 Std.) erfolgte die Keimung bei Zusatz von Bromkampfer (b), während im dritten Falle (c) sich dieselbe um 26—36 Std. verzögerte. Da nur die vier genannten Fälle untereinander verglichen, Parallelversuche mit destilliertem Wasser aber nicht gemacht wurden, so können die von Heckel gefundenen Resultate die Behauptungen von Vogel weder bestätigen, noch widerlegen.

Eigene Versuche.

Aus den vorstehend mitgeteilten Litteraturnachweisen ist ersichtlich, dafs die Resultate der Versuche von Wilhelm und Nobbe denjenigen, die Vogel erhalten hat, gerade entgegengesetzt sind; es mufste deshalb wünschenswert erscheinen, den Gegenstand einer neuen Untersuchung zu unterziehen. Wenn auch durch die letztere die Frage „über den Einflufs des Kampfers auf die Keimkraft der Samen“ nicht erschöpfend beantwortet wird, so kann ich, in Erwägung, dafs bei meinen Versuchen mindestens 16 000 Samen verschiedenen Alters und verschiedener Pflanzen zur Verwendung kamen, wohl behaupten, einen nicht unwesentlichen Beitrag zur Beantwortung der genannten Frage geliefert zu haben.

---

1) De l'action de quelques composés sur la germination des graines. [Bromure de camphre, borate, silicate etc.] (Compt. rend. LXXX 1875, p. 1170).

Zu meinen Versuchen dienten zwei hölzerne Kästen von je ca. 50 cm Länge, 30 cm Breite, 10 cm Höhe mit einem Glasdeckel. Behufs Durchlüftung befanden sich in den Seitenwänden mehrere Löcher. Der Boden war mit nassem Löschpapier bedeckt, auf welches die Samen zum Keimen ausgelegt wurden. Die einzelnen Keimproben waren durch gut eingepafste Holzleisten von einander getrennt. Die Kästen standen in einem Zimmer meiner Privatwohnung (mit Nordfenstern) stets an derselben Stelle. Die Temperatur bewegte sich hier innerhalb des ganzen Jahres zwischen 16—22° C. Einen Teil des Samenmateriales erhielt ich durch gütige Vermittelung des Herrn Dr. F. SCHINDLER aus dem Laboratorium für landwirtschaftliche Botanik der Wiener Hochschule für Bodenkultur.

Bei der ersten Versuchsgruppe wurden zu jeder Keimprobe je 50 Samen genommen; bei den folgenden je 100, so dafs die Zahl der gekeimten Körner direkt Prozente angab.

1. Versuchsgruppe.

In den Versuchen dieser ersten Versuchsgruppe wurden die Samen nach 12- oder 24 stündiger Quellung in DW [1]) bezw. KW [1]) in einem der beschriebenen Kästen zum Keimen ausgelegt. Die „Behandlung" war somit im wesentlichen dieselbe, wie jene von WILHELM, und zwar nur zufällig, da mir damals die Abhandlung dieses Autors nicht bekannt war. Mehrere Tage hindurch wurde die Zahl der Keimlinge, sowie die Länge und das Aussehen der Radicula notiert. Bei schwer- oder ganz keimungsunfähigem Material erstreckte sich die Beobachtungszeit auf 2—4 Wochen. In der folgenden Tabelle bedeutet die Rubrik: „Beobachtungszeit in Tagen, 5., 6., . . ." die Zahl der am 5., 6., . . . Tage nach der Aussaat gekeimten Samen.

1) Da sich im folgenden die Ausdrücke: destilliertes Wasser und Kampferwasser sehr oft wiederholen, so werde ich mich zur Abkürzung der Schreibung der Abbreviaturen: DW und KW bedienen, wie ich dies auch schon in meiner früheren Abhandlung l. c. gethan habe.

Vers.-R. No.	Bezeichnung der Samen und Alter (Jahre)	Qellungsdauer in Stunden	Beobachtungszeit in Tagen	Zahl der gekeimten Samen		Länge der Radicula in mm		Bemerkungen über das Aussehen der Keimlinge.
				DW	KW	DW	KW	
1	Zea Mais (Pferdezahn) (1 J.)	24	5 6 8	40 45 46	35 36 36	5 10 22	1 2 5	Bei KW wachsen die Wurzeln sehr wenig, brechen leicht ab und zeigen an der Spitze eine kegelförmige Verdickung.
2	Zea Mais (Cinquantino) (5 J.)	24	2 4 6	26 36 36	1 11 13	5 15 25	2 4 6	Die Wurzeln zeigen bei KW ähnliche Erscheinungen.
3	Avena sativa weifser Neuseeländer	24	2 4 6	32 48 48	26 37 37	3 20 45	2 15 35	
4	Avena sativa schwarzer Rispenh. Österäng (3 J.)	24	2 4 6	30 44 45	0 27 31	4 20 30	0 10 12	Die Keimlinge des DW sind denen des KW in der Entwickelung des ersten Blattes weit voraus.
5	Hordeum vulgare (über 2 J.)	24	2 4 6 8	11 17 28 30	0 0 6 14	6 30 50 —	0 0 15 20	
6	Triticum vulgare Winterweizen	24	2 4 6	21 33 36	1 18 20	6 20 —	2 12 —	
7	Panicum miliaceum (1 J.)	12	2 4 6	44 45 45	35 38 40	3 10 —	2 3 8	Bei den Samen in DW sind die Hypokotyle am Ende des Versuches viel stärker entwickelt.
8	Pisum sativum (1 J.)	12	2 4 6	45 45 45	15 35 35	8 35 45	2 20 36	
9	Pisum sativum Österäng (3 J.)	24	2 4 6	43 44 44	0 42 42	5 25 40	— 8 20	Bei den Samen in KW zeigen die Wurzeln anfangs mehrfach abnorme Krümmungen u. Veränderungen.

Vers.-R. No.	Bezeichnung der Samen und Alter (Jahre)	Quellungsdauer in Stunden	Beobachtungszeit in Tagen	Zahl der gekeimten Samen		Länge der Radicula in mm		Bemerkungen über das Aussehen der Keimlinge.
				DW	KW	DW	KW	
10	Lupinus albus (über 2 J.)	24	4 7 9	2 20 21	0 15 17	— 4 10	— 3 5	
11	Phaseolus vulgaris (1 J.)	24	5 6 8	35 50 50	0 10 40	10 28 35	— 10 18	Der Durchbruch d. Testa durch d. Wurzelspitze erfolgt in KW sehr spät, obgleich die Samen stark gequ. sind.
12	Lathyrus hirsutus (2 J.)	24	3 4 6	36 42 48	33 38 45	6 10 20	6 8 18	
13	Cicer arietinum (8 J.)	24	3 5 8 19	28 40 45 46	8 16 18 22	— 12 — 25	— 5 8	
14	Sinapis alba (1 J.)	12	2 3 5	34 45 45	6 35 35	5 15 35	2 5 20	
15	Linum usitatissimum (1 J.)	12	2 4 6	34 44 45	25 45 45	4 20 —	3 8 12	

Einige Versuche wurden in der Weise abgeändert, dafs die Samen nach der Quellung in DW bezw. KW auf feuchtes Löschpapier ausgesäet wurden, welches mit DW bezw. KW begossen wurde, so dafs die Samen der einen Keimprobe *permanent* nur DW, die der correspondierenden zweiten Keimprobe nur KW aufnehmen konnten.

Vers.-R. No.	Bezeichnung und Alter der Samen (Jahre)	Quellungsdauer in Stunden	Beobachtungszeit in Tagen	Zahl der gekeimten Samen		Länge der Radicula in mm		Bemerkungen über das Aussehen der Keimlinge.
				DW	KW	DW	KW	
16	Triticum vulgare	12	3 4 6 8	16 32 38 40	0 6 20 31	5 10 20 —	— 2 3 5	Die Wurzelentwicklg. im KW abnorm. Oft nur eine Wurzel. Längenwachstum äufserst gering. In DW zeigten die Wurzeln (meist je 3) normales Verhalten (Wurzelhaare etc.).
17	Hordeum vulgare Winterg. (6 J.)	12	4 6 7 10	6 10 25 38	0 0 0 0			Die Samen in KW quollen sehr stark auf; die Wurzeln kamen jedoch nicht zum Durchbruch.— Einige Keimlinge in KW hatten ein schwächl. Aussehen.
18	Avena sat. Schwarzer Rispenh. Österäng (3 J.)	12	3 4 8	42 46 49	0 26 44	10 15 30	— 3 4	Die Keimlinge zeigten dieselben Erscheinungen wie jene der Vers.-R. No. 16.
19	Lathyrus hirsutus (2 J.)	12	3 5 8	3 24 48	0 1 40	— 8 15	— 2 10	Bei den Keimlingen im KW war die Entwickelung der Wurzeln und Hypokotyle viel langsamer, als im DW.

Betrachtet man zunächst die vier letzten Versuchsreihen (16 bis 19), bei denen die Samen sich ununterbrochen in Berührung mit DW bezw. KW befanden, so sieht man, *dafs das KW einen entschieden ungünstigen Einflufs ausgeübt hat.* Die Keimzeit verzögerte sich, das Keimprozent verringerte sich (vergl. besonders Vers.-R. 17), die Wurzeln zeigten eine schwächere Entwickelung, ein abnormes, äufserst geringes Wachstum, bisweilen ein glasiges Aussehen. — Aber auch in den Vers.-R. 1—15, in denen die eine Samenpartie höchstens 24 Std. mit KW „behandelt“ wurde, zeigte sich derselbe ungünstige Einflufs des Kampfers, wenn auch in geschwächtem Grade, bestehend in:

a) *Verzögerung des Keimprozesses;* b) *Verminderung des Keimprozentes;* c) *geringerem Längenwachstum der Wurzeln.* — Die sub a und b angeführten Erscheinungen zeigten besonders die Vers.-R. 2, 4, 5, 6, 11, 13.

Solche Samen, welche bei Behandlung mit KW auch nach längerer Zeit (2—4 Wochen) nicht „die leiseste Keimbewegung" wahrnehmen liefsen, erwiesen sich auch bei Behandlung mit KW. (nach Art der Vers. R. 1—15 oder 16—19) *als keimungsunfähig.* Es waren dies folgende Fälle (die eingeklammerten Ziffern bezeichnen das Alter der betreffenden Samen): Hordeum vulgare (7 Jahre); Triticum vulgare (7); Vicia sativa (7); Soja hispida (8); Secale cereale (9); Triticum vulgare (10); Cucumis sativa (12); Ervum lens nigrum (12); Bunias orientalis (16); Tordylium maximum (27); Dipsacus laciniatus (27); Bupleurum rotundifolium (27); Erysimum austriacum (27); Lathyrus silvestris (27); Erysimum orientale (31); Chenopodium album (31).

2. Versuchsgruppe.

Eine Anzahl von Versuchen sollte die Frage beantworten, welchen Einflufs das KW bei verschieden langer Dauer seiner Einwirkung auf eine Samensorte auszuüben vermag. Auf Grund meiner früheren Erfahrungen konnte ich schon a priori annehmen, dafs der Effekt der Kampferwirkung von der Dauer der Einwirkung des Kampferwassers abhängt.

20. **Secale cereale** (1 jährig. — Das Keimprozent betrug in 2 (3) Tagen:

3 DW[1]) = 96 (98)	4 KW = 92 (96)
1 KW = 96 (98)	5 KW = 91 (97)
2 KW = 92 (95)	6 KW = 95 (96)

21. **Hordeum vulgare** (1jährig). — Keimprozent in 2 (3) Tagen:

1 KW = 88 (100)	5 KW = 61 (100)
2 KW = 88 (100)	10 KW = 32 (84)
3 KW = 91 (100)	20 KW = 9 (72)

22. **Triticum vulgare** (1jährig). — Keimprozent in 3 (7) Tagen:

3 DW = 94 (100)	8 KW = 76 (99)
1 KW = 96 (100)	10 „ = 62 (98)
2 „ = 91 (99)	12 „ = 72 (98)
3 „ = 92 (98)	16 „ = 80 (99)
4 „ = 90 (98)	20 „ = 60 (100)
6 „ = 93 (98)	24 „ = 24 (97)

---

1) Bei dieser und den folgenden Versuchsreihen bedeutet: 3 DW = dreistündige Quellung in destill. Wasser vor der Aussaat; 1 KW = einstündige Quellung in Kampferwasser: 5 KW = fünfstündige Quellung in Kampferwasser etc. Die Aussaat erfolgt in allen Fällen auf mit Brunnenwasser imbibiertem Löschpapier.

23. **Hordeum vulgare** (2jährig). — Keimprozent in 2 (4) Tagen:

1 DW = 78 (99)	1 KW = 26 (98)
3 „ = 88 (100)	3 „ = 16 (100)
5 „ = 87 (100)	5 „ = 20 (92)
8 „ = 88 (100)	8 „ = 13 (61)

24. **Avena sativa** (älterer Jahrgang). — Keimprozent in 2 (4) Tagen:

2 DW = 54 (83)	5 KW = 52 (85)
1 KW = 56 (88)	6 „ = 23 (69)
2 „ = 64 (80)	8 „ = 20 (52)
3 „ = 60 (91)	10 „ = 24 (67)
4 „ = 54 (83)	12 „ = 16 (64)

25. **Triticum vulgare** (älterer Jahrgang). — Keimprozent in 7 Tagen:

2 DW = 62	10 KW = 41
1 KW = 55	12 „ = 39
2 „ = 64	16 „ = 47
4 „ = 52	20 „ = 44
6 „ = 59	24 „ = 40
8 „ = 51	

Die Keimprozente in diesen Versuchsreihen bestätigen zunächst das Ergebnis der früheren Versuche, *dafs nämlich eine 24stündige resp. schon eine 12stündige Aufnahme von Kampferwasser den Keimprozefs in ungünstiger Weise beeinflufst. Die Versuchsreihen 20—25 zeigen aber auch, dafs bei einer kurzen (1- bis 6stündigen) Dauer der Quellung in KW die Keimung in einzelnen Fällen zwar ein wenig retardiert, in anderen wieder (gegenüber destilliertem Wasser) um einige Prozente beschleunigt wurde.*

Aus den bisher gefundenen Zahlen läfst sich auf die Frage über den Einflufs des Kampfers auf den Keimprozefs der Samen eine befriedigende, alle Einzelfälle berücksichtigende Antwort allerdings nicht ableiten, wohl aber kann mit Bestimmtheit gesagt werden:

a) dafs der Effekt der Kampferwirkung bei einer kurzen (etwa 1—4 stündigen) und bei einer langen (etwa 16—24 stündigen) Einwirkung des Kampferwassers ein anderer ist;

b) dafs daher sowohl die Versuchsergebnisse von Wilhelm als auch die von *mir* mitgeteilten Versuchsreihen 1—19, trotz der Richtigkeit der beiderseits erhaltenen Zahlen die Behauptung von Vogel, dafs der Kampfer die Keimkraft zu stärken und die Keimzeit zu beschleunigen imstande ist, weder zu bestätigen noch zu widerlegen vermögen;

c) dafs die in Rede stehende Frage nur durch Anstellung einer gröfseren Zahl vergleichender Versuche, bei denen die Aufnahme des Kampferwassers auf eine kurze (1—6 stündige) Zeit beschränkt wird, zu einer zufriedenstellenden, ein allgemeines Resultat enthaltenden Antwort führen kann.

3. Versuchsgruppe.

Unter Berücksichtigung des eben Gesagten habe ich eine Anzahl von Keimversuchen ausgeführt, deren Ergebnisse ich in den folgenden Zeilen mitteile.

26. **Triticum vulgare** (Shiriff square head, mindestens 2jährig). — Das Keimprozent betrug:

	4 DW	4 KW	12 KW
Nach 4 Tagen	57	55	35
„ 5 „	58	57	50
„ 7 „	82	79	63
„ 9 „	87	83	75

27. **Triticum vulgare** (californischer, 6jährig). — Keimprozent:

	3 DW	3 KW	12 KW
Nach 6 Tagen	1	4	0
„ 7 „	1	4	0
„ 9 „	19	18	11
„ 11 „	27	25	22

28. **Hordeum vulgare** (Örebro, 5jährig). — Das Keimprozent betrug:

	3 DW	3 KW
Nach 4 Tagen	82	88
„ 5 „	90	98
„ 8 „	99	99
Länge aller Keimlinge (Epikotyle?) nach 8 Tagen (in cm):	255	240

29. **Hordeum vulgare** (Örebro, 5jährig). — Das Keimprozent betrug:

	3 DW	3 KW
Nach 4 Tagen	85	81
„ 5 „	96	97
„ 7 „	98	99
Länge aller Keimlinge (Epikotyle?) nach 7 Tagen (in cm):	199	204

30. **Hordeum vulgare** (alte Samen). — Das Keimprozent betrug:

	4 DW	4 KW
Nach 7 Tagen	10	8
„ 9 „	31	25
„ 11 „	40	30
„ 14 „	40	35

Die Wurzelentwickelung war mehrfach eine kümmerliche.

31. **Avena sativa** (weifser Neuseeländer). — Das Keimprozent betrug:

	3 DW	3 KW
Nach 3 Tagen	50	46
„ 4 „	81	88
„ 8 „	91	82

32. **Avena sativa** (weifser Neuseeländer). — Das Keimprozent betrug:

	6 DW	6 KW
Nach 3 Tagen	48	52
„ 4 „	79	88
„ 8 „	88	92
Länge aller Keimlinge (Epikotyle) nach 8 Tagen (in cm):	144	269

33. **Avena sativa** (Schwarzer Österäng, 4jährig). — Das Keimprozent betrug:

	3 DW	3 KW	3 DW	3 KW
Nach 3 Tagen	82	85	81	89
„ 4 „	90	95	88	93
„ 7 „	—	—	92	94
„ 9 „	97	97	—	—
Länge aller Keimlinge in 9 Tagen (in cm):			146	144

34. **Secale cereale** (7jährig). — Das Keimprozent betrug:

	3 DW	3 KW
Nach 6 Tagen	1	0
„ 9 „	2	1
„ 11 „	1	1

35. **Zea Mais** (Cinquantino, mindestens 2jährig). — Das Keimprozent betrug:

	6 DW	6 KW	12 KW
Nach 5 Tagen	55	74	67
„ 6 „	66	76	81
„ 10 „	88	88	85
Länge aller Wurzeln nach 10 Tagen (in cm):	130	165	153

36. **Zea Mais**. — Das Keimprozent betrug:

	3 DW	3 KW
Nach 3 Tagen	16	31
„ 4 „	70	81

37. **Sorghum cernuum** (1jährig). — Das Keimprozent betrug:

	6 DW	6 KW
Nach 2 Tagen	64	64
„ 3 „	92	91
„ 5 „	96	94

38. **Phaseolus vulgaris** (Alter?). — Das Keimprozent betrug:

	6 DW	6 KW
Nach 3 Tagen	15	0
„ 4 „	33	9
„ 5 „	48	24
„ 7 „	85	79

39. **Phaseolus vulgaris** dieselbe Varietät. — Das Keimprozent betrug:

	12 DW	12 KW
Nach 3 Tagen	26	3
„ 4 „	51	39
„ 6 „	84	76
„ 8 „	89	89

40. **Phaseolus vulgaris** (andere Varietät; 1 j.) — Das Keimprozent betrug:

	4 DW	4 KW	12 KW
Nach 5 Tagen	28	62	46
„ 6 „	76	92	76
„ 7 „	94	100	34
„ 8 „	99	100	87

41. **Vicia sativa** (1jährig). — Das Keimprozent betrug:

	4 DW	4 KW	12 KW
Nach 2 Tagen	51	52	67
„ 3 „	93	90	87
„ 5 „	99	97	96

42. **Vicia sativa** (älterer Jahrgang). — Das Keimprozent betrug:

	3 DW	3 KW
Nach 6 Tagen	57	56
„ 9 „	88	93
„ 13 „	89	98

43. **Vicia sativa** (wahrscheinlich 5jährig). — Das Keimprozent betrug:

	3 DW	3 KW
Nach 5 Tagen	10	27
„ 7 „	22	36
„ 10 „	40	40
„ 13 „	43	48

44. **Trifolium pratense** (Örebro, 6jährig.) — Das Keimprozent betrug:

	3 DW	3 KW	12 KW
Nach 2 Tagen	9	11	4
„ 3 „	28	28	15
„ 4 „	36	30	21
„ 6 „	38	34	25

45. **Cannabis sativa** (ältere Samen). — Das Keimprozent betrug:

	4 DW	4 KW	12 DW	12 KW
Nach 2 Tagen	4	2	7	5
„ 5 „	2	2	7	5

46. **Lepidium sativum.** — Das Keimprozent betrug:

	3 DW	3 KW
Nach 1 Tagen	64	44
„ 2 „	72	63
„ 4 „	94	85
„ 7 „	96	88

47. **Rhaphanus sativus** (weiſs, rund, 1jährig). — Das Keimprozent betrug:

	4 DW	4 KW	12 DW	12 KW
Nach 2 Tagen	54	55	59	38
„ 3 „	74	70	76	53
„ 5 „	87	77	86	64
„ 6 „	91	87	89	72

48. **Rhaphanus sativus** (alte Samen). — Das Keimprozent betrug:

	4 DW	4 KW
Nach 2 Tagen	36	28
„ 3 „	43	33
„ 4 „	45	34

49. **Rhaphanus sativus** (dieselben Samen wie No. 48).

	1 DW	1 KW	12 DW	12 KW
Nach 2 Tagen	34	25	33	26
„ 3 „	39	30	35	31

50. **Camelina sativa** (15jährig). — Das Keimprozent betrug in 10 Tagen:
DW = 10 KW = 3

51. **Linum usitatissimum** (1jährig?) — Das Keimprozent betrug:

	3 DW.	3 KW.	6 KW.	12 KW.
Nach 2 Tagen	77	74	76	55
„ 3 „	89	84	91	74
„ 4 „	92	88	93	79
„ 6 „	93	90	94	84

52. **Beta vulgaris** (1jährig). — Das Keimprozent betrug:

	6 DW	6 KW
Nach 3 Tagen	26	33
„ 5 „	78	78
„ 6 „	88	87

53. **Pinus Laricio** (5jährig). — Das Keimprozent betrug:

	4 DW	4 KW	12 KW
Nach 19 Tagen	8	2	0
„ 23 „	16	4	1
„ 30 „	27	10	10

Auch bei dieser Versuchsgruppe war öfter die Aussaat vergeblich, d. h. es keimte nicht ein einziges Korn. Es war dies der Fall bei alten Samen, welche ihre Keimfähigkeit bereits verloren hatten. Manche dieser alten Samen habe ich überhaupt nur deshalb mit in den Versuch gezogen, um die Unrichtigkeit der (von mir schon a priori angenommenen) originellen Behauptungen Vogels, dafs der Kampfer die bereits verloren gegangene Keimkraft von Samen wiederzubeleben imstande ist — experimentell zu beweisen. — Es fand keine Keimung statt:

54. Triticum vulgare . . 7jährig (3) [1])
55. Soja hispida . . . . 8 „ (4, 12)
56. Capsicum annuum . . 8 „ (6)
57. Pinus silvestris . . 10 „ (4, 5)
58. Cucumis sativa . . . 12 „ (2, 3, 4, 6)
59. Scorzonera hispan. . 13 „ (4)
60. Brassica Rapa . . . 14 „ (3, 12)
61. Polygonum Fagopyrum 14 „ (6)
62. Conium maculatum . 34 „ (6)
63. Oryza glutinosa . . ? „ (4, 12)

Eine vergleichende Betrachtung der in den Versuchsreihen 26—53 verzeichneten Zahlen ergiebt eine Bestätigung der schon in der 2. Versuchsgruppe erhaltenen Resultate: „dafs bei einer kurzen (1—6stünd. Dauer) der Quellung in KW die Keimung in einzelnen Fällen ein wenig retardiert, in anderen wieder (gegenüber DW) um einige Prozente beschleunigt wurde.“ Bei sehr kleinen Unterschieden läfst sich übrigens die Differenz teils aus der individuellen Verschiedenheit des Materiales, teils aus der möglicherweise vorhandenen Ungleichheit der äufseren Bedingungen [2]) erklären. — Je nach der Kampferwirkung kann man die Versuchs-

1) Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Dauer der Quellung in Stunden.

2) Der in der Physiologie häufig gebrauchte Ausdruck: „unter sonst gleichen Bedingungen“ ist cum grano salis zu nehmen, da die existierenden zahlreichen „Bedingungen“ selbst bei möglichster Exaktheit der Experimente bei den einzelnen Versuchsobjekten und Versuchsreihen naturgemäfs gewifs nicht absolut gleich sind.

reihen 26—53 (unter Ausschluſs der für die 12stünd. Quellung geltenden Zahlen) in folgende Gruppen bringen:

A. *Die Quellung in KW übte einen günstigeren Einfluſs aus, als jene in DW:* Vers.-R. No. 28 (Hordeum); 32, 33 (Avena); 35, 36 (Zea); 40 (Phaseolus); 42, 43 (Vicia).

B. *Es zeigte sich bei der Keimung (im ganzen betrachtet) kein nennenswerter Unterschied zwischen den mit DW und den mit KW behandelten Samen:* Vers.-R. No. 26, 27 (Triticum); 29 (Hordeum); 31 (Avena); 34 (Secale); 37 (Sorghum) 41 (Vicia); 44 (Trifolium); 45 (Cannabis); 52 (Beta).

C. *Die Quellung in DW übte einen günstigeren Einfluſs auf die Keimung aus, als jene in KW:* Vers.-R. No. 30 (Hordeum); 38 (Phaseolus); 46 (Lepidium); 47, 48, 49 (Raphanus); 50 (Camelina); 51 (Linum); 53 (Pinus).

Wie man sieht, sind diese drei Gruppen numerisch einander fast gleich, so daſs man bei einer nur kurze Zeit dauernden „Behandlung“ der Samen mit Kampferwasser im allgemeinen weder von einer besonders günstigen, noch von einer entschieden ungünstigen Wirkung des Kampfers sprechen kann. Anders verhält sich die Sache bei einer länger dauernden Behandlung mit Kampferwasser. Bringen wir in den Vers.-R. 26—53 jene Samenproben, welche einer 12stündigen Quellung in KW unterzogen wurden, je nach dem resultierenden Keimerfolg in dieselben 3 Gruppen, so ergiebt sich: der Kampfereinfluſs wirkte:

A. *Günstig:* 35 (Zea).

B. *Neutral:* 40 (Phaseolus); 41 (Vicia); 45 (Cannabis).

C. *Ungünstig:* 26, 27 (Triticum); 39 (Phaseolus); 44 (Trifolium); 47, 49 (Raphanus); 51 (Linum); 53 (Pinus).

4. Versuchsgruppe.

In vier Versuchsreihen wurden je 20 Samen in 2 Töpfe gepflanzt und die Erde des einen Topfes (a) bis zum Erscheinen der ersten Keimlinge mit Brunnenwasser, die des anderen mit Kampferwasser begossen. Später erhielten beide Töpfe Brunnenwasser.

64. Cucumis sativa (ältere Samen). Von 20 Samen hatten noch gekeimt: a = 16; b = 13.
65. Cucumis sativa (12jährig). Nicht ein einziger Same keimte.
66. Helianthus annuus (1—2jährig). Von 20 Samen hatten gekeimt nach 5 (15) Tagen: a = 12 (16); b = 12 (17). — Die durchschnittliche Länge

eines Hypokotyls betrug am Ende der Versuchszeit: a = 134 mm; b = 128 mm.

67. Zea Mais (ältere Samen je 20). Es hatten gekeimt nach 3 (10) Tagen: a = 6 (10); b = 6 (10).

Hier sind die Unterschiede zwischen dem Effekt des reinen und des Kampferwassers sehr geringe. Es erklärt sich dies dadurch, dafs 1. nur ein Teil des KW mit den Samen in Berührung kam; 2. dafs ein Teil des Kampfers vom Boden absorbiert, ein anderer aus demselben durch Verdunstung (Verflüchtigung) entfernt wurde. — Der von Vogel gerühmte Einflufs des Kampfers auf die Keimung der Samen von Cucumis konnte auch diesmal (vgl. auch Vers.-R. 58) nicht constatiert werden.

5. Versuchsgruppe.

Wie schon früher bemerkt wurde, fand Vogel eine besonders günstige Wirkung des Kampfers auf die Wiederbelebung der Keimkraft bereits keimungsunfähiger Samen von Rhaphanus sativus. Meine Versuche mit frischen (einjährigen) sowie mit älteren Samns der genannten Pflanze ergaben das Gegenteil, indem durch das Kampferwasser nicht nur bei längerer, sondern auch bei kurzer Dauer der Quellung sowohl die Keimzeit verzögert, als auch da Keimprozent herabgesetzt wurde. (Vgl. Vers. R. 47, 48 49.) — Ich stellte nun mit den genannten Samen auch noch Keimversuche nach der Methode von Heckel (vgl. l. c.) an. Die Samen wurden ohne jede Vorbehandlung zwischen nasses Löschpapier ausgesäet. Die eine Partie (a) blieb ohne Kampfer; bei der anderen (b) wurde zwischen die Samen ein wenig Kampferpulver gestreut.

68. 69. **Raphanus sativus** 1jährig; a ohne, b mit Kampferpulver. Das Keimprozent betrug:

	68.) a	68.) b	69.) a	69.) b
Nach 3 Tagen	68	52	66	55
„ 4 „	84	65	80	64
„ 5 „	86	67	84	66

70. **Raphanus sativus** (ältere Samen) a ohne, b mit Kampferwasser. Das Keimprozent betrug:

	a	b
Nach 2 Tagen	12	1
„ 3 „	26	2
„ 5 „	27	6

Die Resultate der vorstehenden Untersuchung lassen sich in folgende Punkte zusammenfassen:

1. Die Aufnahme von Kampferwasser hat bei keimfähigen Samen einen Einfluſs auf den Keimprozeſs. Dieser Einfluſs hängt in hohem Grade von der Dauer der Aufnahme des Kampferwassers ab.
2. Eine vierundzwanzigstündige Quellung in Kampferwasser übt (gegenüber destilliertem Wasser) sowohl auf frische, gut keimfähige, als auch auf alte, schlecht keimfähige Samen eine nachteilige Wirkung aus. Dieselbe besteht a) in der Verzögerung des Keimprozesses; b) in der Verminderung des Keimprozentes; c) in der Hemmung des Längenwachstums des Keimlings während der ersten Entwickelungsperiode.
3. Auch schon durch eine 12stündige Aufnahme von Kampferwasser wird die Keimkraft in der Regel geschwächt.
4. Eine 1—6stündige Quelldauer wirkt verschieden. Bei 27 Keimproben veranlaſste das Kampferwasser in 8 Fällen eine Acceleration, in 9 Fällen eine Retardation der Keimung; in 10 Fällen waren die Unterschiede zwischen dem mit destilliertem Wasser und jenem mit Kampferwasser behandelten Samen so gering, daſs die erhaltenen Zahlen auf die vorliegende Frage über den Einfluſs des Kampfers eine positive Antwort nicht zu geben imstande sind.
5. Keimten die mit Kampferwasser behandelten Samen rascher als jene des destillierten Wassers, so waren in der Regel auch die aus ersterem hervorgegangenen Keimlinge in der Entwickelung den Keimlingen des destillierten Wassers voraus — und umgekehrt. Dieser Unterschied gilt jedoch nur für junge, 8—14 Tage alte Keimpflänzchen. Das weitere Wachstum wurde nicht verfolgt, doch dürften sich während desselben die anfänglichen Gröſsenunterschiede ausgleichen.
6. Eine besondere „Lebenskraft“ und Frische, sowie ein dunkleres Grün der Pflanzen infolge der Kampferbehandlung, wie es Vogel angiebt, war niemals zu bemerken.
7. Ebenso konnte ich (übereinstimmend mit Nobbe und Wilhelm) eine Wiederbelebung der Keimkraft durch den Kampfer, welche

Vogel angeblich erzielt hat, in keinem Falle und auf keine Weise konstatieren.

8. Nach alledem kann man dem von Vogel allgemein ausgesprochenen Satze: daſs die Einreihung des Kampfers in die Klasse der sogenannten Samenbeizmittel als berechtigt erscheint, — nicht beipflichten.

Bemerkungen über mehlige und glasige Gerste.[1]

Von

W. JOHANNSEN, Kopenhagen.

Nachdem PETRI im Jahre 1870 schon darauf hingewiesen hatte, daſs glasige Gerste durch Feuchtigkeit mehlig werden kann, ist dieses Verhältnis in verschiedenen Publikationen GRÖNLUNDS mehrfach besprochen worden, und durch seine Versuche ist es sicher festgestellt, daſs die Feuchtigkeit einen sehr groſsen, direkten Einfluſs auf die innere Beschaffenheit der reifen Körner ausübt.

Thatsache ist ferner, wie es ja in neuerer Zeit durch die Arbeiten von W. SCHULTZE sowie von TUXEN bewiesen ist, daſs die „Mehligkeit" resp. „Glasigkeit" der Marktwaren *keinen* sicheren Rückschluſs auf die chemische Zusammensetzung (speziell Stickstoffgehalt) erlaubt, wie sehr man auch — ich möchte sagen instinktiv — darauf bestanden haben mag. Es ist dies auch leicht zu verstehen, denn die Feuchtigkeitsverhältnisse während der Erntezeit variieren ja ins Unendliche.

Die Sache gestaltet sich aber wesentlich anders, sobald man den störenden Einfluſs verschiedener Feuchtigkeitsverhältnisse dadurch zu eliminieren sucht, daſs man sämtliche zur Untersuchung bestimmten Proben *gleich stark und genügend* von Feuchtigkeit beeinflussen läſst. Ich habe dies bei einigen Reihen von Gersteproben versucht, welche mir durch die Güte des Herrn CHR. SONNE, Versuchsleiter der Kgl. Dän. landw. Gesellschaft, zur Disposition standen, und in welchen ich den Stickstoffgehalt vorher bestimmt hatte.

Ich kann mir hier die ausführliche Erwähnung der Einzelproben sparen, nur muſs ich bemerken, daſs sie sämtlich aus zweizeiliger Gerste und zwar aus der Varietät nutans Schüb. be-

---

1) Résumé einer ausführlichen Mitteilung in der dänischen Zeitschrift „Ugeskrift for Landmaend" 1887, II.

standen, also wirklich vergleichbar waren. Während 24 Stunden lagen 20 *g* jeder Probe in 200 *ccm* Wasser von 20° (dreimal erneuert); darauf wurden die Körner in offenen Papierkapseln ohne künstliche Wärme getrocknet.

Die Tabelle zeigt das Durchschnittsresultat aller 55 Proben aus den verschiedensten Gegenden Dänemarks, nach dem prozentischen Stickstoffgehalte in Klassen geordnet. Die Werte für die ursprünglichen Proben variieren so regellos, dafs Durchschnittszahlen hier überhaupt keine Bedeutung haben.

Gehalt an Stickstoff in pCt. der Trockensubstanz	Zahl der Versuche	Mehligkeitsgrad[1]) der „behandelten" Proben
weniger als 1,41	1	95
1,41—1,50	8	89
1,51—1,60	16	78
1,61—1,70	14	68
1,71—1,80	9	58
1,81—1,90	4	43
1,91—2,00	2	48
mehr als 2,00	1	30

Unter den Einzelbestimmungen kommen nur wenige gröfsere Abweichungen vor, bezüglich welcher ich hier nur das Folgende bemerken möchte. Wenn oben gesagt wurde, dafs die zu untersuchenden Proben vorher „gleich stark und genügend" durch Feuchtigkeit zu beeinflussen sind, so kann diese Forderung nur dann befriedigt werden, wenn jede Probe so vollständig als möglich beeinflufst wird. Geschieht dies aber, so riskiert man — besonders wenn man, wie hier der Fall, mit gelagerten Proben arbeitet — mit frisch geernteten stellt die Sache sich etwas anders[2]) —, alle Proben mehr oder weniger ganz mehlig zu machen, wodurch das Ziel verfehlt wird. Läfst man aber, wie ich es gethan, die Feuch-

1) In Dänemark ist es üblich, bei Bestimmung der inneren Beschaffenheit der Körner diese in fünf Klassen zu sortieren: „rein mehlige" (A), „dreiviertel mehlige" (B), „halbmehlige" (C), „viertelmehlige" (D) und „rein glasige" (E). Als „Mehligkeitsgrad" bezeichnen wir den prozentischen Wert der Summe

$$A + \frac{3}{4} B + \frac{1}{2} C + \frac{1}{4} D = M.$$

2) Grönlund hat gezeigt, dafs „sehr glasige" (i. e. sehr stickstoffreiche) Proben fast gar nicht sich umbilden können vor mehrmonatlicher Lagerung. Ich habe diese Angabe bestätigen können.

tigkeit nur kürzere Zeit einwirken, so hat man andererseits zu befürchten, dafs etwaige schon von der Natur aus günstig beeinflufste Proben zu hohe „Mehligkeitsgrade“ zeigen können, und dafs vorher nicht beeinflufste (ebenso wie geschädete) Proben zu niedrige Werte liefern. Durch solche Verhältnisse sind die vorhandenen Abweichungen meistens leicht zu verstehen. Ferner mögen wohl auch andere Momente als der Stickstoffgehalt Einflufs haben können auf die Fähigkeit des Kornes, durch Feuchtigkeit etc. mehlig zu werden, Momente, welche jedoch im Vergleiche mit dem Stickstoffgehalte übrigens nur geringe Bedeutung haben dürften. Doch spielt die gröfsere oder geringere Gleichmäfsigkeit der einzelnen Körner einer Probe sicherlich eine Rolle, wie ich das wohl nicht weiter anzuführen brauche. Dass nicht *alle* Körner einer gegebenen ursprünglich rein glasigen Probe gleichmäfsig durch Feuchtigkeit beeinflufst werden, ist, nach meinen diesbezüglichen Versuchen, gerade durch den ungleichen Stickstoffgehalt der einzelnen Körner bedingt: je mehr mehlig, je ärmer an Stickstoff. Dies geht übrigens auch indirekt hervor aus Tuxens Beobachtung, dafs mehlige Körner immer stickstoffärmer sind, als glasige *von demselben Felde.* Für Weizen hat Nowacki die gleiche Beobachtung gemacht. Diese Beobachtungen harmonieren übrigens sehr gut mit der hier angegebenen Regel.

Wir haben also jetzt gefunden, dafs die Fähigkeit der Gerstenkörner, durch Feuchtigkeit mehlig zu werden, von dem prozentischen Stickstoffgehalte abhängig ist. Die vielfach diskutierte Frage über die Mehligkeit der Malzgerste mufs deshalb mit der „Stickstoff-Frage“[1]) zusammenfallen, falls die mehlige Beschaffenheit *als solche* nicht Bedeutung haben möchte.

Die Behauptungen seitens der praktischen Mälzer, dafs die Mehligkeit eine sehr wichtige Eigenschaft ist, sind allerdings zahlreich; ich habe jedoch in der mir bekannten Literatur keinen einzigen beweisenden Versuch finden können. Die Frage kann auch kaum so, wie sie gewöhnlich gestellt wird, beantwortet werden,

---

[1]) Der Anschauung Maerckers, Wollnys u. a., dafs es beim Anbau der Malzgerste hauptsächlich darauf ankommt, stickstoffarme Gerste zu erzielen, mufs ich mich völlig anschliefsen. Es hat sich auch in Dänemark gezeigt, dafs möglichst frühe Aussaat ein wichtiges Mittel ist, um von einem gegebenen Felde eine möglichst stickstoffarme Gerste zu erhalten.

denn zwischen glasigen und mehligen Waren, wie sie im Handel vorkommen, giebt es ja viele andere Unterschiede, welche ganz regellos schwanken. Findet man z. B. in einem Falle eine gröſsere Ausbeute bei einer mehligen Probe, kann man in anderen Fällen das Gegenteil finden, denn das Resultat ist in erster Linie abhängig von der chemischen Zusammensetzung der Ware und die Zusammensetzung steht ja bekanntlich in keinem bestimmten Verhältnis zur inneren Beschaffenheit der faktisch auf den Markt kommenden Ware.

Die einzige Art, der gestellten Frage näher zu treten, ist: einen Teil einer glasigen Ernte durch Feuchtigkeit mehlig zu machen und dann einen Parallelversuch auszuführen. Man hat alsdann vergleichbare Proben: sozusagen gleiche chemische Zusammensetzung, aber verschiedener Struktur. Falls die Mehligkeit als solche wirkliche Bedeutung hat, muſs diese sich doch zeigen. Laboratorienversuche haben nur Resultate gegeben, welche einen günstigen Einfluſs der Mehligkeit gar nicht erkennen lassen; um jedoch in Praxis dieses zu prüfen, nahm ich Gelegenheit in der Brauerei „Gamle Carlsberg“ bei Kopenhagen (durch die Güte des Herrn Direktor Kühle) einen Mälzungsversuch in etwas gröſserem Maſsstabe zu machen. Es wurden 200 *kg* Gerste benutzt. Die Hälfte wurde mehrmals mit Wasser bespritzt (im ganzen 15 *l*) und dann, flach ausgebreitet, getrocknet, bis der ursprüngliche Gehalt an Trockensubstanz wieder erreicht war. Der Mehligkeitsgrad war dadurch von 19 auf 50 gestiegen. Die Mälzung wurde nun gleichzeitig und ganz gleich mit beiden Partieen ausgeführt und in Proben aus dem Grünmalze die Extraktmenge, resp. Zuckermenge bestimmt.

Es zeigte sich nun, daſs die Ausbeute bei der mehlig gemachten Probe eine Spur kleiner war — gleich bereitete Auszüge enthielten 8,31 resp. 8,40 pCt. Trockensubstanz —, während die Zuckermenge in beiden Fällen gleich war.

Es scheint mir aus diesem Versuche hervorzugehen, daſs die Mehligkeit als solche eine besondere Bedeutung kaum beanspruchen kann. — Die Klagen der Brauer über schlechte Eigenschaften der glasigen Gersten dürften wohl nur den zugleich stickstoffreichen gelten.

Jedenfalls muſs es als ganz zwecklos bezeichnet werden, glasige Gersten vor der Mälzung mehlig zu machen, wie es ab

und zu vorgeschlagen ist. Zahlreiche Versuche haben mir übrigens ferner gezeigt, daſs der Verlust durch Behandlung mit Wasser bis auf 1—2 pCt. der Trockensubstanz betragen kann. Die durch die Feuchtigkeit stark gesteigerte Atmung der Körner ist daran schuld.

Eine ganz andere Sache ist die, daſs man durch etwas Nässe und nachfolgendes Trocknen eine Ware „verschönern" kann. Ich möchte dies jedoch nicht empfehlen.



Beiträge zur Kenntnis der Beschädigung der Pflanzen und Bäume durch Hüttenrauch.

Von

Dr. E. W. PREVOST, Tamworth (England).

Die Resultate, welche Herr Dr. Fricke[1]) bezüglich der Beschädigung von Pflanzen durch Hüttenrauch veröffentlicht hat, sind von grofsem Interesse und nicht unerwartet, wenn man der Wirkung von schwefliger Säure gedenkt. — Vor einigen Jahren war es meine Pflicht, Pflanzen und Bäume, welche durch Ziegelhüttenrauch beschädigt waren, zu untersuchen; aber die analytischen Resultate, welche ich erhielt, waren nicht ganz befriedigend, obgleich ich gar keinen Zweifel hegte, dafs die Blätter der Bäume beschädigt worden waren; aber auch unentschiedene oder negative Resultate sind oftmals nützlich.

Darum habe ich einige Bemerkungen und Resultate, die ich erhalten habe, hier zusammengestellt; doch mufs ich vorausschicken, dafs ich nur Gelegenheit hatte, Analysen von Blättern der Birnbäume und Fichten ausführen zu lassen; auch war es mir nicht möglich, die Luft des Gartens, über welchen der Ziegelhüttenrauch passierte, zu analysieren.

Der Garten liegt auf der östlichen Seite der Hütte, und da der Westwind vorherrscht, so werden die schädlichen Gase öfters über den Garten fortgeführt.

Zur Zeit, als ich den Garten besuchte, fand ich die Luft nicht klar, sondern ein wenig nebelig und von blauer Farbe, und obgleich es etwas roch, konnte ich keinen Geruch oder Geschmack von schwefliger Säure wahrnehmen; dennoch war angefeuchtetes,

1) Landw. Versuchs-Stationen Bd. 34, S. 276.

in verschiedenen Lagen in dem Garten ausgestelltes blaues Lackmuspapier sehr bald hellrot gefärbt.

Der Thon, aus welchem die Ziegel verfertigt wurden, war von zwei Sorten, die eine blau, mit 0,496 pCt. Schwefel (auf trockene Substanz), die andere gelb mit 0,12 pCt. S.; Sulfate kamen in beiden Thonen nur spurenweise vor.

Abgesehen davon, dafs *viele* Ziegel täglich verfertigt wurden, und dafs auch in den Kohlen Schwefel enthalten war, kann es gar keinem Zweifel unterliegen, dafs schweflige Säure, obwohl mir nicht wahrnehmbar, in der Luft existierte.

Der Gestalt der Pflanzen und Bäume nach zu urteilen, könnte man nicht bezweifeln, dafs sie durch etwas Abnormales angegriffen waren; ich bemerkte Rhabarber- und Hagebuchenblätter kraus und braun an den Rändern und fand, dafs angefeuchtetes Lackmuspapier, auf die Blätter gelegt, gerötet wurde. Die Blätter der Birnbäume und die des Rhabarber zeigten alle Kennzeichen von Beschädigung, nämlich: Aufschwellung der Adern und eine intensivere Färbung der oberen Seite; manche kleinen gelben Flecken waren auch auf diesem Teil wahrnehmbar,[1]) aber die Hagebuche war vor allen am meisten beschädigt; die Blätter waren sehr gekrümmt, braun und kraus. Wie Andere, beziehe ich diese trockenähnliche Beschaffenheit auf die Wirkung der schwefligen Säure, welche der Oberfläche Wasser entzogen hat. Reuss[2]) stellt die Namen der Bäume in eine Reihe nach Mafsgabe der Empfänglichkeit gegen Hüttenrauch, und soweit meine Erfahrung geht, fand ich die Reihe richtig. Bei meinem ersten Besuch waren die Hagebuchen, Birnbäume, Tannen (Schottisch), Lärchen und Fichten *Pinus austriacea* und *cembra* sämtlich sehr beschädigt, aber die Linden und Pappelbäume zeigten sehr wenige Zeichen von Krankheit; die Eichen, Eschen und Cypressen sahen sogar ganz gesund aus. Es ist merkwürdig, dafs die Nadeln der Cypressen so lange unverletzt blieben; wenn wir uns erinnern, dafs die Fichte etc. eine der ersten ist, welche braun wird; diese Eigentümlichkeit klassifiziert die Cypressen mit den Eschen u. a. zusammen.

Drei Wochen später klassifizierte ich die Cypressen noch ein-

---

1) Schroeder in Biederm. Centralblatt. 1884. S. 555.

2) Dinglers Polyt. J. 241. S. 124.

mal mit den Eichen, aber diesmal waren die Linden und Pappelbäume entschieden angegriffen, während die Birne, Hagebuche und Stachelbeere äufserst krank geworden und ein Pflaumenbaum ganz tot war.

Genesung aus einem solchen ungesunden Zustand findet in umgekehrter Reihenfolge statt: die Eichen zuerst, Fichten zuletzt. Ich denke, dafs dies auf der Thatsache beruht, dafs die Fichten, obwohl die Quantität des Gases, welche ihre Nadeln zu absorbieren im stande sind, geringer sein mag, als die von Blättern gleicher Oberfläche absorbierte, doch ihre Nadeln immer länger behalten; darum häuft die Beschädigung sich an.

Ich hoffte, nachdem ich den elenden Zustand der Pflanzen und Bäume gesehen hatte, dafs die Analysen der Aschenbestandteile befriedigende Resultate geben sollten. Die analytischen Resultate sind hierunter angegeben:

	Reine Asche pCt.	SO_3 pCt. (trockene Blätter)	SO_3 pCt. (Rohasche)
Birne (gesund)	7,19	0,409	5,52
„ (krank)	4,60	0,467	4,54
Pinus austriaca (gesund) .	3,08	0,31	9,08
„ „ (krank) . .	1,96	0,23	8,38

Hiernach scheint es, dafs nicht allein die kranken Blätter weniger Asche enthalten, sondern auch weniger schwefelsaure Salze in der Asche anwesend sind. Ich bedaure, dafs ich auf die Analysen nicht vertraue, nicht wegen Ungenauigkeit, sondern weil die Muster nach einem schweren Regenfall während der Nacht gesammelt wurden; es war unmöglich, andere zu erhalten. Infolgedessen ist es nicht ausgeschlossen, dafs ein Teil der löslichen Salze aus den absterbenden Blättern aufgelöst wurde, denn es ist glaublich, dafs sie ihre Bestandteile nicht so fest halten, wie ganz gesunde Blätter. Gleichwohl fand auch Fricke weniger Asche in kranken Birnenblättern, aber im Gegenteil hat er erwiesen, dafs alle kranken Blätter mehr Sulfate, als gesunde, enthalten.

Jedenfalls ist das Schwefelsäure-Prozent sowohl in den gesunden wie in den kranken Blättern als hoch zu betrachten; deshalb bin ich genötigt, zur Erklärung der Abwesenheit irgend einer grofsen Differenz zwischen den Analysen der gesunden und kranken Blätter anzunehmen, dafs alle Muster mehr oder weniger krank waren, und dafs die Flecken, welche auf den Oberseiten einiger

Blätter beobachtet wurden, andeuten, daſs jene Blätter am tiefsten erkrankt waren.

Auf der anderen Seite müssen wir annehmen, daſs die Abwesenheit der Flecken in diesem Fall keine Kennzeichnung der Gesundheit der Blätter ist, vielmehr daſs die Krankheit noch nicht fähig war, Flecken zu erzeugen.

Dasselbe gilt für die Nadeln; viele, die ich als gesund ansah, zeigten bei näherer Untersuchung nur die kleinsten Spuren bräunlicher Färbung an den Spitzen. Die zur Analyse als ungesund ausgewählten Blätter sind meistens zur Hälfte braun gefärbt. Aber als noch eine Auswahl der gepflückten Blätter kurz vor der Analyse getroffen wurde, fand es sich, daſs die Blätter, welche bisher als gesund betrachtet wurden, sehr fein gefleckt waren. Diese Flecken, denke ich, waren seit dem Abpflücken gebildet und deuten beginnende Krankheit an.

Aus meinen Beobachtungen und Analysen schlieſse ich, daſs der Ziegelhüttenrauch dem Pflanzenleben nachteilig ist; daſs die Beschädigung sich als gelbliche Flecken oder braune Ränder oder Spitzen zeigt; aber es folgt daraus nicht, daſs, wenn Flecken nicht sichtbar sind, die Blätter resp. Nadeln gesund seien; Blätter, welche einer schweflige Säure führenden Luft ausgesetzt waren, möchten wohl einen Überschuſs von Sulfaten enthalten.

Zur Reinigung von Fabrik-Abwasser.

Von

Dr. R. HORNBERGER.

Bekanntlich wird das Rohmaterial zur Reisstärkefabrikation behufs Lösung des Klebers mit schwacher Natronlauge behandelt, und die Lauge dann mit Schwefelsäure versetzt, um den Kleber abzuscheiden, der nach dem Waschen, Trocknen etc. als Viehfutter Verwendung findet. Um die überstehende saure Flüssigkeit nun soweit zu reinigen, dafs sie unbedenklich in die Flüsse etc. abgelassen werden kann, sind verschiedene Methoden in Vorschlag gebracht und mehr oder weniger in Aufnahme gekommen. Der vorliegende Versuch betrifft das „NAHNSENsche“ Verfahren.

Die quantitative Zusammensetzung des hierbei zu verwendenden Präparates ist etwas variabel. Dasselbe soll aus etwa 30 pCt. Kieselsäure und 70 pCt. schwefelsaurer Thonerde bestehen.[1]) Wahrscheinlich ist es gewonnen durch Aufschliefsen von Thon mit Schwefelsäure und Eindampfen der ganzen Masse (ohne die Kieselsäure und den unaufgeschlossenen Thon zu entfernen) bis zum Erstarren beim Erkalten.

Ich fand in dem Präparat:

Thonerde Al_2O_3	10,8	pCt.
Schwefelsäure (SO_3) . . .	24,7	„
In Wasser Unlösliches . .	29,9	„
darin Kieselsäure (SiO_2) in Sodalösung löslich . .	15,7	„

Stellt man die fehlenden 34,6 pCt. als Wasser in Rechnung und berechnet dieses samt der gefundenen Thonerde und Schwefel-

---

1) Dasselbe wird fabriziert von MÜLLER in Schöppenstedt. Der Preis ist, wenn ich nicht irre, 10 ℳ pro Centner. Das Präparat wird auch für die Abwässer der Rübenzuckerfabriken angewandt, 20 *kg* Präparat und 20 *kg* Kalk auf 1000 Ctr. Rüben.

säure (also unter Ausschlufs des in Wasser Unlöslichen) auf 100 pCt., so erhält man

Al_2O_3 . .	15,4 pCt.
SO_3 . .	35,2 „
Wasser .	49,4 „

Dies ist nahezu die Zusammensetzung des normalen Aluminiumsulfats, welches aus

Al_2O_3 . .	15,3 pCt.
SO_3 . .	36,0 „
Wasser .	48,7 „

besteht.

Das Präparat — 2 *kg* auf 5 *cbm* — wird in Wasser gelöst bezw. aufgerührt und dem zu reinigenden Wasser unter Umrühren zugesetzt, dann gebrannter Kalk (man rechnet gleiche Mengen Kalk und Präparat) in Wasser aufgerührt (thunlichst gelöst) zugegeben, bis zur eben erkennbaren alkalischen Reaktion.

Es entsteht dann ein starker Niederschlag, der die Reinigung bewirken soll. Da nach der obigen Analyse der in Wasser lösliche Teil des Präparates Aluminiumsulfat ist, so dürfte dieser Niederschlag der Hauptsache nach aus Aluminiumhydroxyd bestehen, und das Prinzip der Nahnsénschen Reinigungsmethode darin zu suchen sein, dafs in dem zu reinigenden Wasser ein kräftiger flockiger Aluminiumhydroxyd-Niederschlag erzeugt wird der bekanntlich in hohem Grade die Eigenschaft hat, organische Stoffe mit sich niederzuschlagen (Farblacke etc.).

Der in Rede stehende Versuch wurde mit etwa 1,5 *hl* Abwasser aus der hiesigen Reisstärkefabrik in vorbezeichneter Weise ausgeführt.[1]) Sowohl vom rohen wie vom „gereinigten" Wasser, welches letztere schwach alkalisch reagierte und nicht ganz klar war, wurde eine Probe zur Untersuchung genommen. Die Resultate derselben waren folgende:

	Roh in 100 *ccm*	Gereinigt in 100 *ccm*
Abdampfrückstand . . .	0,239 *g*	0,2510 *g*
Glühverlust	0,0613 „	0,0486 „
Glührückstand	0,1778 „	0,2015 „
Davon in Wasser löslich	0,1668 „	0,1700 „
„ „ „ unlöslich	0,0110 „	0,0315 „

1) Auf Veranlassung des Herrn Gewerberat Ecker, der die technische Ausführung persönlich leitete.

	Roh in 100 *ccm*	Gereinigt in 100 *ccm*
Kieselsäure (SiO_2)	0,0040 *g*	0,0066 *g*
Schwefelsäure (SO_3) . .	0,0805 „	0,0874 „
Chlor	0,0063 „	0,0076 „
Phosphorsäure (P_2O_5) . .	0,0092 „	0,0059 „
Kalk (CaO)	0,0032 „	0,0184 „
Thonerde (Al_2O_3) . . .	0,0004 „	0,0023 „
	0,1036 *g*	0,1282 *g*

Die geringen vorhandenen Mengen von Magnesia wurden nicht bestimmt. —

Die *organische Substanz,* auf die es in erster Linie ankommt, wurde also, nach dem Glühverlust zu urteilen, durch die Reinigung nur zum kleinsten Teil entfernt; das Verhältnis der Mengen derselben vor und nach der Reinigung ist 1 : 0,79. Eine Wiederholung der Bestimmungen ergab 1 : 0,74. Ein ähnliches, jedoch etwas günstigeres Verhältnis ergaben die zur Oxydation der oxydierbaren Substanzen erforderlichen *Sauerstoffmengen* bei der Behandlung der Wässer mit Kaliumpermanganat nach der bei der Untersuchung von Trinkwasser gebräuchlichen Methode (von Kubel und Tiemann). Die im Mittel mehrerer Bestimmungen erforderlichen Sauerstoffmengen vor und nach der Reinigung verhielten sich wie 1 : 0,62.

Die Gesamtmenge der feuerfesten Stoffe (Glührückstand) wurde durch das Reinigungsverfahren um ein geringes vermehrt, ungefähr um die Summe der Zunahmen an Schwefelsäure und Kalk. Die im Präparat zugesetzte Schwefelsäure (0,01 *g* pro 100 *ccm*) wurde nach obigen Zahlen infolge der Löslichkeit des Gipses nur zum (kleinsten) Teil ausgeschieden, desgleichen der zugesetzte Kalk, dessen Menge im Wasser durch die Reinigung eine verhältnismäfsig erhebliche Vermehrung erfuhr. Ebenso wurde auch die im Präparat zugesetzte Thonerde (0,004 *g* pro 100 *ccm*) nur zur Hälfte niedergeschlagen. Von der Phosphorsäure dagegen wurde durch das Verfahren ein Drittel aus dem Wasser entfernt.

Die Differenz: Glührückstand minus Summe der Einzelmineralstoffe, welche in beiden Proben fast gleich ist (0,07 *g* pro 100 *ccm*) kommt zu einem kleinen Teil auf Magnesia, zum gröfseren auf die Alkalien, vorwiegend auf Natron, welches von der Behandlung des Stärke-Rohmaterials mit Natronlauge herrührt.

Nach mehrtägigem Stehen begann das „gereinigte“ wie das rohe Wasser üblen Geruch zu zeigen, und zugleich gaben beide

Wässer mit Nesslers Reagens kräftige Ammoniakreaktion. Salpetersäure war nicht nachzuweisen.

Von Interesse ist der Versuch noch wesentlich dadurch, dafs mit der chemischen Prüfung des Effekts des Reinigungsverfahrens eine direkte praktische Probe in betreff der Brauchbarkeit des „gereinigten" Wassers als Fischwasser Hand in Hand ging.

Das vom Thonerdeniederschlag abgeheberte Wasser wurde in der Fischbrutanstalt[1]) der Forstakademie zu Hann. Münden, nachdem es durch Herabfliefsen in dünnem Strahl Gelegenheit gehabt hatte, wieder etwas Sauerstoff zu absorbieren, in ein Glasbassin von hinreichender Gröfse gebracht und dann mit einigen Fischen[2]) bevölkert. Es war dafür gesorgt, dafs während der Versuchszeit aus dem Bassin schwacher Abflufs stattfand und das Wasser von oben her in dünnem Strahl wieder zuflofs. Der Versuch wurde durch etwa 4 Wochen fortgesetzt und hatte das Resultat, dass zwar einige der Fische allmählich ein deutliches Unbehagen zu erkennen gaben, dafs sie aber doch alle am Schlufs noch am Leben waren.

Es sei noch bemerkt, dafs an dem der Luft zugänglicheren Bassinwasser der üble Geruch erst weit später auftrat, als an den in Flaschen stehenden Proben, die zur Untersuchung gedient hatten.

Erhellt somit einerseits aus der Untersuchung, dafs die Reinigung des Abwassers mittelst des Nahnsenschen Verfahrens eine keineswegs sehr gründliche ist, so dürfte andererseits aus der Probe mit lebenden Fischen zu folgern sein, dafs so gereinigte Abwässer, wenn sie in einigermafsen beträchtliche Wasserläufe abgelassen werden und dort eine reichliche Verdünnung erfahren, kein allzugrofses Unheil werden anrichten können.

---

1) Alle bezüglichen Dispositionen wurden von Herrn Prof. Dr. Metzger, dem die Fischbrutanstalt unterstellt ist, getroffen.

2) 2 Kaulbarschen, 2 Rotaugen, 1 Aal und einigen anderen.

Über eine aus Pfirsichgummi entstehende Zuckerart.

Von

Dr. R. W. BAUER.

---

15 *g* im Frühling 1885 gesammeltes Pfirsichgummi mit einem Trockensubstanzgehalt von 88,7 pCt. wurden mit 60 *ccm* einer fünfprozentigen Schwefelsäure vier Stunden gekocht, mit Schlemmkreide neutralisiert, der eingedampfte Sirup mit Äthylalkohol extrahiert und das Filtrat über Schwefelsäure der Verdunstung überlassen. Nach mehreren Monaten wurde in dem nun zähen Sirup die an der Spitze einer Stecknadel haftende Menge reiner Dextrose, Galaktose und Arabinose eingebracht, worauf allmählich der ganze Sirup zu einem Krystallmagma zuwuchs. Auf poröse Thonplatten gebracht, wurde die Masse durch den Wegzug der Mutterlauge hell und fest. Aus Methylalkohol umkrystallisiert und neben Schwefelsäure im luftverdünnten Raum bis zum konstanten Gewicht getrocknet, wurde die Ausbeute ungeteilt, nachdem sie unter dem Polarisationsmikroskop sich in strahlenförmig gruppierte Krystallgruppen auflöste, die in einem noch unkrystallisierten Grunde lagerten, in einem Halbschattenapparat auf ihr Verhalten gegen polarisiertes Licht untersucht.

1,396 *g* durch indirekte Wägung gefundene Substanz in 15,4225 *g* Lösung und einem spezifischen Gewicht von 1,031 bei $+ 5^0$ *C.* ergaben bei 1 *dm* Länge $+ 21^0$, bei der doppelten Röhrenlänge $+ 42^0$, woraus sich für den Apparat $(\alpha)_D = + 76{,}02^0$ ergiebt, eine Zahl, welche nur unwesentlich von derjenigen abweicht, welche an anderem Orte (J. pr. Ch. 30. Bd. S. 376) für reine Galaktose aus Agar-Agar ermittelt wurde.

Die Lösung zeigte keine Birotation.

Der durch Wasser abtrennbare, gröſsere Teil (87,4 pCt.) des schwach verunreinigten Rohproduktes drehte schwach links, reduzierte nach dem Kochen schwach Fehlings Kupferlösung und zeigte keine Bindekraft für geleimtes Papier. Mithin dürfte das Vorkommen des Galaktinkohlehydrates im Gummifluſs des Pfirsichbaumes nachgewiesen sein.

Memel, im Dezember 1887.

Beiträge zur Kenntnis landwirtschaftlich schädlicher Tiere;

Untersuchungen und Beobachtungen

von

Dr. J. RITZEMA BOS,

Dozent der Zoologie und Tierphysiologie a. d. Rykslandbouwschool in Wageningen (Niederlande).

X. Die Älchenkrankheit der Zwiebeln (*Allium cepa*).

In No. IV meiner Beiträge (Seite 107 der „landw. Versuchs-Stationen" für 1885) wurde von mir mit wenigen Worten die jetzt in Holland ziemlich viel herrschende *Krankheit der Hauszwiebeln* charakterisiert, welche hier unter dem Namen „Kroefziekte" bekannt ist. In jetziger Mitteilung will ich diese Krankheit ausführlicher behandeln.

A. Litteratur.

Julius Kühn in „Hallesche Zeitung", 1877 u. 1879.

L. J. Mol, „Over Ajuinverbouw" in F. R. (Corten's „Landbouwkroniek" von 19 März 1882. (No. 232).

M. W. Beyerinck, „De oorzaak der kroefziekte van de jonge ajuinplanten", in „Maandblad voor September (No. 9), uitgegeven van wege de Hollandsche Maatschappy van landbouw", V. (1883).

B. Übersicht der von früheren Schriftstellern, betreffend die Älchenkrankheit der Zwiebeln, festgestellten Thatsachen.

Die ersten Berichte über die Älchenkrankheit der Zwiebeln scheinen aus der letzten Hälfte der siebziger Jahre zu datieren, Etwa im Jahre 1878 las man in den Zeitungen, dafs man in Rufsland Trichinen in den Zwiebeln entdeckt habe; natürlich mufs hier

von trichinen-ähnlichen Nematoden die Rede gewesen sein, und es liegt vor der Hand, dafs in erster Reihe an ein Älchen gedacht werden mufs, um so mehr als gerade in derselben Zeit Kühn zuerst eine Älchenkrankheit bei Zwiebeln beobachtete und beschrieb. Ich hätte sehr gern die Untersuchungen des berühmten Professors kennen gelernt; leider sind sie in einer politischen Zeitung publiziert worden, und jetzt — nach 10 Jahren — sind die Nummern, worin sich die Untersuchungen Kühn's befinden, fast unzugänglich. Ich bat Herrn Professor Kühn, mir dieselben auf einige Tage leihen zu wollen; leider war dieser damals an das Krankenzimmer gefesselt, konnte also meinen Wunsch nicht erfüllen, versprach mir aber, sobald wie möglich dies zu thun. Allein bis jetzt hat er mir die gefragten Nummern der „Halle'schen Zeitung" zu schicken noch keine Gelegenheit gehabt. Ich mufs es also dahingestellt sein lassen, ob die von Herrn Beyerinck sowie von mir beschriebene Zwiebelkrankheit ja oder nicht mit der von Kühn beschriebenen identisch sei, glaube aber, dafs dies wirklich der Fall sei, weil letztgenannter Gelehrte doch auch eine *Tylenchus* als Ursache der Krankheit nennt, die er jedoch unter dem Namen *Tylenchus putrefaciens n. sp.*[1]) beschreibt, die er sich also von *Tylenchus devastatrix* verschieden denkt. Allein von mir ist durch Kulturversuche sowie durch morphologische Untersuchungen und Messungen wohl zweifellos dargethan, dafs die *Tylenchus* der Zwiebelkrankheit — wenigstens die der in den Niederlanden vorkommenden Zwiebelkrankheit — von der *T. devastatrix Kühn* des „stockkranken" Roggens und Hafers, sowie von der *T. Hyacinthi Prillieux* der ringelkranken Hyacinthe spezifisch nicht verschieden ist.[2]).

Während mir aus der *deutschen* Litteratur vor der Kühnschen Mitteilung (1877) keine Angabe über eine Älchenkrankheit der Zwiebeln bekannt ist, ergiebt sich aus der oben angeführten Mit-

---

1) Ich finde diesen Namen, jedoch nicht die Beschreibung der Spezies, in dem von Kühn herausgegebenen dritten Hefte der „Berichte aus dem physiologischen Laboratorium und der Versuchsanstalt des landw. Instituts der Univ. Halle. Seite 134.

2) Man vergleiche meinen Aufsatz „Über Älchenkrankheiten verschiedener Kulturgewächse" in „Landwirtsch. Versuchs-Stationen", 1885, Seite 108, sowie meine Mitteilungen im „Biologischen Centralblatte", Bd. VII (1887), Seite 235, 238, 260—271.

teilung L. J. Mols, dafs wenigstens vor 35 Jahren die Krankheit schon in der niederländischen Provinz Zeeland vorkam. Der obengenannte Praktiker schreibt in seinem Artikel „Über Zwiebelnkultur“ folgendes: „Vor 30 Jahren kam hier nur eine Krankheit vor; . . . sie entstand durch eine Made, welche die Pflanze zwar nicht in kurzer Zeit tötete, sondern sie in eine kränkelnde Zwergpflanze umänderte, die oft bis weit in den Sommer ihr ärmliches Dasein hineinzog.“ Als ich eine grofse Anzahl solcher „Zwergpflanzen“, die mir Herr Mol selbst zusandte, untersuchte, fand ich in den meisten gar keine mit dem unbewaffneten Auge sichtbare Larve, sondern nur die 1 bis 1,5 *mm* langen, für den ungeübten Beobachter mit blofsem Auge nicht wahrnehmbaren Älchen; die Zwergpflanzen, worüber Herr Mol 1882 schrieb, dafs sie schon vor 30 Jahren auf den Zwiebeläckern vorkamen, sind auch nach Herrn Mols eigener Bestätigung keine anderen Zwiebelpflanzen, als die, welche man jetzt in Zeeland und Südholland „kroefziek“ (also älchenkrank) nennt. Zwar fand ich in einigen der mir zugesandten Zwergpflanzen einzelne gröfsere Larven (diejenigen der grauen Zwiebelfliege, *Anthomyia antiqua*[1]), jedoch in zu geringer Zahl, um die Ursache der Verkrüppelung der Pflanzen zu sein. Bei der wahren „Madenkrankheit“ der Zwiebeln entsteht, wie von mir früher angegeben wurde, im Innern der Zwiebel Fäulnis und dabei ein ekelhafter Geruch, wovon ich bei meinen „Zwergpflanzen“ keine Spur fand.

Über solche „Zwergpflanzen“ oder „Kroefziekte“ wurden in Zeeland und Südholland in den letzten zehn Jahren immer mehr Klagen gehört, namentlich seitdem die Kultur der Zwiebeln immer mehr im grofsen betrieben wurde. Es war mein damaliger Kollege Beyerinck, der im Jahre 1883 die wahre Ursache der immer mehr um sich greifenden Krankheit fand. In den oben angeführten Monatsschriften des holländischen landw. Vereins giebt er eine Beschreibung des äufseren Vorkommens dieser Krankheit, sowie eine Übersicht der Veränderungen, welche in dem Gewebe der kranken Zwiebelpflanzen auftreten. Herr Dr. Beyerinck beschrieb zunächst das Älchen, welches er als die Ursache der Zwiebelkrankheit er-

1) Man vergleiche meinen Aufsatz „Die graue Zwiebelfliege“ in „Landw. Versuchs-Stationen“, 1886, Seite 207.

kannte, unter dem Namen *Tylenchus Allii n. sp.*, obgleich er dabei auf die grofse Übereinstimmung mit *T. devastatrix* hinwies, mit welcher Spezies die *Allii* meinen Untersuchungen zufolge identisch ist.

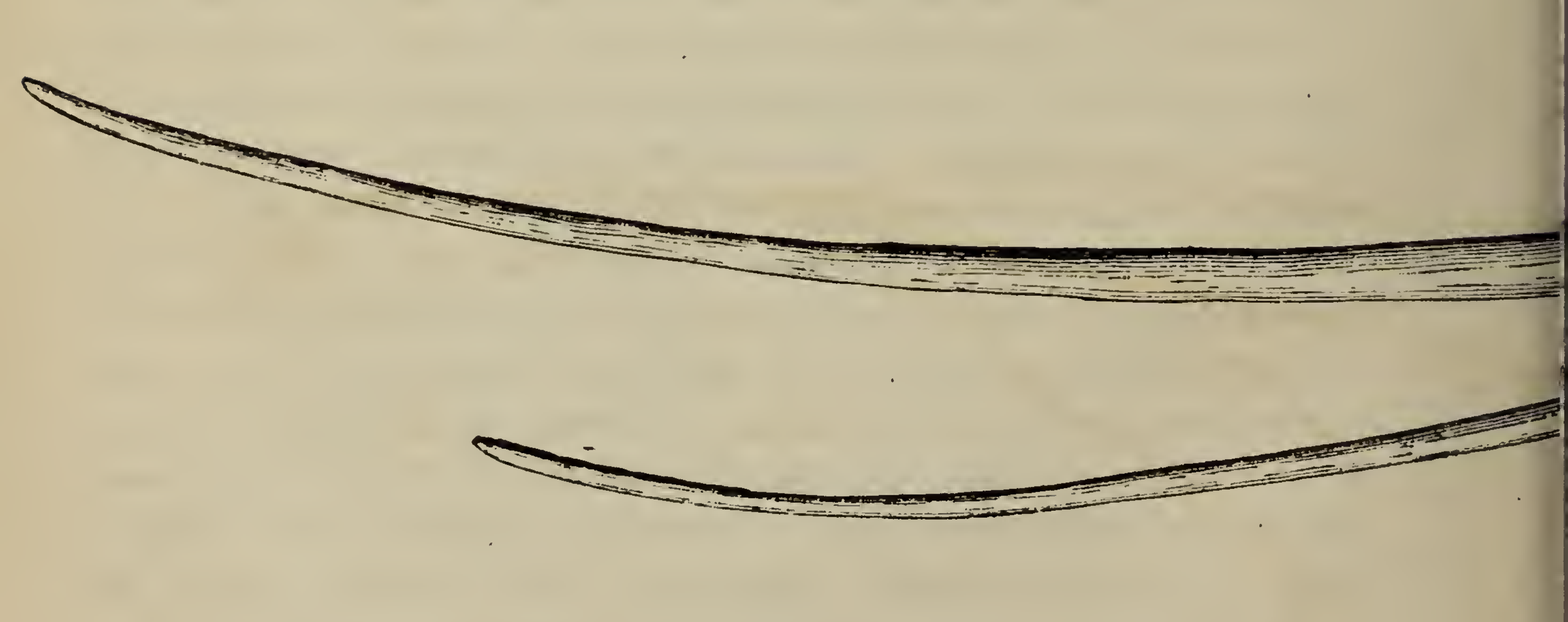
Herr Beyerinck beschreibt die Älchenkrankheit der Zwiebelpflanzen mit folgenden Worten: „Von den schlanken, gesunden Keimpflanzen unterscheiden sich die kranken Exemplare durch eine ineinandergedrungene verunstaltete Form. Statt dafs sie die Nahrungsstoffe, wie gewöhnlich, zu einem schnellen Längenwachstum anwenden, verbrauchen sie dieselben für ein ganz abnormales Dickenwachstum, wodurch sie — und dies gilt insbesondere von den Blättern — stark und gewöhnlich unregelmäfsig angeschwollen sind, so dafs die schöne Form der gesunden Pflanzen bei den kranken Exemplaren einer verdrehten und schiefen Form Platz macht. Die Blattscheiden sind sehr kurz geblieben und stark verdickt; an mehreren Stellen sind sie mit kleinen oberflächlichen Wärzchen bezetzt. Oft können die jungen Blättchen infolge des unregelmäfsigen Wachstums der älteren Blattscheiden nicht gut hervorbrechen; ihre Gipfel werden von diesen älteren Blattscheiden festgehalten, und anstatt eines hübschen konischen Blättchens sieht man ein unregelmäfsiges Pfröpfchen aus dem Hauptsprosse des Pflänzchens hervortreten. Nachdem das junge Pflänzchen dieses siechende Leben einige Wochen geführt hat, stirbt es gewöhnlich. Es verfault dann sehr bald, weit schneller als die Pflanzen, welche an einer anderen Ursache gestorben sind. Einige Pflänzchen werden wieder gesund, und es können aus ihnen fast ganz normale Zwiebeln sich bilden; allein gewöhnlich sind die Pflanzen, welche die Älchenkrankheit durchstanden, doch nur teilweise kuriert: sie sind zwar weiter gewachsen, aber sind doch lokal sehr beschädigt und ohne Handelswert. Aus dem oben Gesagten geht hervor, dafs die später sich bildenden Teile nicht *unumgänglich* von den älteren kranken Teilen infiziert zu werden brauchen, dafs also die Krankheit eine ganz lokale ist, und nicht in den Zwiebelkeimen selbst zu suchen ist, sondern von aufsen kommt.“

Auch die Frage, *worauf* eigentlich das abnormale Dickenwachstum der kranken Teile der infizierten Pflanzen beruhe, wird von Beyerinck berührt. „Der Diameter des kranken Blattes“ — so schreibt er — „ist weit gröfser, als der des gesunden; und

diese Thatsache beruht auf der Verdickung der Blattwand, nicht nur auf der Vergröfserung der Blatthöhlung. Diese Dickenzunahme der Wand mufs hauptsächlich der Gröfsenzunahme jeder Zelle für sich zugeschrieben werden, nicht der Vermehrung der *Zahl* der vorhandenen Zellen . . . . Der Holzteil (das Xylem) sowohl wie der Rindenteil (das Phloëm) der Gefäfsbündel ist in dem kranken Blatte ungefähr (aber nicht ganz) von der normalen Gröfse geblieben; hingegen sind alle übrigen Zellen, nur diejenigen der Oberhaut ausgenommen, in dem kranken Blatte abnormal vergröfsert, sogar in so starkem Grade, dafs die allergröfsten, unmittelbar an die innere Blatthöhlung grenzenden Zellen, mit dem unbewaffneten Auge unterschieden werden können, weil sie einen Diameter von $^1/_5$ bis $^1/_4$ *mm* erreichen. . . . . Aus diesen Thatsachen folgt, dafs die Dickenzunahme der Blätter infolge der Älchenkrankheit der Zwiebeln auf dem Wachstum oder der Streckung der Parenchymzellen beruht und nicht auf Zellteilung.“

Mit den wichtigen Untersuchungen Beyerincks, worüber ich hier kurz referiert habe, weil sie nur in einer nicht allgemein zugänglichen niederländischen Zeitschrift erschienen, könnte ich eigentlich meine Übersicht der von früheren Forschern gemachten Untersuchungen abschliefsen. Doch mufs ich der Vollständigkeit wegen die Arbeit Chatins, „Recherches sur l’anguillule de l’oignon“ (Paris. 1884) erwähnen. Diese Arbeit scheint als apartes Buch nicht im Buchhandel zu sein, wurde mir jedoch auf Anfrage von dem Herrn Verfasser freundlichst zugeschickt. Ich habe mir viel Mühe gegeben, Chatins Untersuchungen mit denjenigen Beyerincks und mit meinen eigenen zu vergleichen. Haben wir es in den Untersuchungen des französischen Gelehrten mit derselben Nematode zu thun, wie mit der zunächst von Beyerinck als *Tylenchus Allii n. sp.* beschriebenen, die sich später, meinen Untersuchungen zufolge, als *T. devastatrix* entpuppte? Darf die von Chatin erwähnte Zwiebelkrankheit mit der von Beyerinck und mir untersuchten Älchenkrankheit der Zwiebelpflanze identifiziert werden? Ich kann auf diese beiden miteinander im engsten Zusammenhange stehenden Fragen keine positive Antwort geben. Chatin meint zwar, dafs seine Nematode dieselbe sei, wie die von Kühn unter

dem Namen *Tylenchus putrefaciens n. sp.* beschriebene; jedenfalls soll sie — Chatin zufolge — eine *Tylenchus* im Sinne Bastians sein. Allein dieser englische Naturforscher giebt in seiner „Monograph of Anguillulidae“ S. 125 eine Diagnose des Genus *Tylenchus,* worin die Worte vorkommen: „Oesophagus having a rounded muscular swelling about its middle.“ Diese Anschwellung, die man „Muskelmagen“ oder den „vorderen Oesophagealbulbus“ nennen könnte, fehlt in den Figuren 1 und 5 auf Tafel I von Chatin; der Oesophagus hat bei *Tylenchus zwei* Anschwellungen, den soeben genannten muskulösen, runden, vorderen Bulbus und den mehr länglichen hinteren Bulbus, der sich mit breiter Basis an den weiteren Darmteil anschliefst. Chatins Nematode hat im ganzen nur *einen* Bulbus. Auch die männlichen Geschlechtsorgane seiner Nematode stimmen mit denen der Tylenchen gar nicht überein. *Tylenchus* ist im männlichen Geschlechte durch den Besitz einer Bursa und eines accessorischen Stückes bei den Spicula charakterisiert; diese Teile fehlen jedoch der in den Zwiebeln vorkommenden Anguillulide Chatins (Vgl. seine „Recherches etc.“, Taf. I, Fig. 2, 7 und 8 und S. 24 der Abhandlung). Aus diesen Thatsachen folgt, dafs Chatins Nematode keineswegs eine *Tylenchus* war; und so fällt von selbst die vermeintliche Identität der von



ihm beschriebenen Zwiebelkrankheit mit der Kühnschen sowie mit der in Holland vorkommenden. Der französische Beobachter empfing von Pasteur „quelques fragments *d'Allium Cepa,* attaqués par un Nematode, déterminant dans cette plante une véritable maladie vermiculaire.“ Er hat mit den von Pasteur empfangenen Nematoden junge Zwiebelpflanzen infiziert, jedoch keine Keimpflanzen, wie es scheint. Die Anguillulen, welche mit einem Stücke einer infizierten Zwiebel in den Boden gebracht sind, worin sich auch gesunde Zwiebelpflanzen befinden, „abandonnent le tissu décomposé qui les abritait et, rampant dans la terre, arrivent au contact des pieds sains. Elles y pénètrent par une région nettement délimitée répondant à »l'axe fondamental« des botanistes: intermédiaire aux racines et à la tige; cette région se prête aisément à la pénétration des larves, qui arrivées au centre de ce plateau, s'engagent d'une part dans les racines; d'un autre côte, dans le centre du bulbe, respectant généralement, mais non toujours les tuniques extérieures. Dans celles-ci on ne trouve que rarement les Nématodes, qui abondent au contraire dans le tissu central, lui faisant subir de profondes altérations et s'engageant même dans les faisceaux fibro-vasculaires qui, rapidement dilacérés, n'offrent plus que de vagues débris, parmi lesquels les spiri-

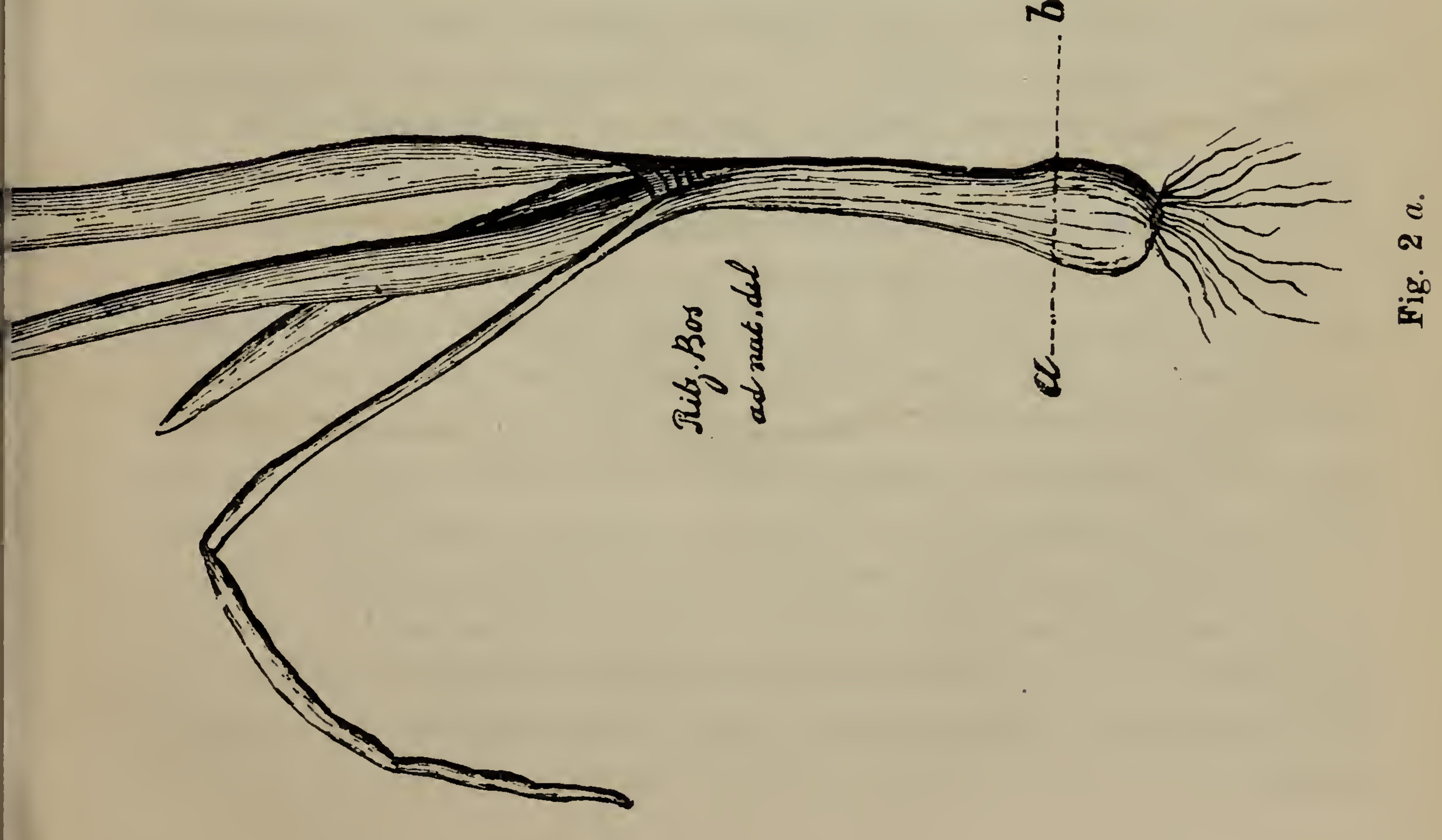


Fig. 2 *a.*

cules trachéens peuvent bientôt seuls être reconnus.« . . . »Quant à la propagation par les organes floraux, elle est rare, le ver ne pouvant que difficilement les atteindre, en raison même des lésions initiales qu'il détermine dans le bulbe et qui ont pour effet d'arrêter le développement de la tige florifère ou de la dessécher prématurement; cependant j'ai constaté parfois la présence des anguillules dans les feuilles et les fleurs; mais le fait est rare." (Vgl. Chatins Aufsatz, S. 47 u. 48). Weiter sagt der französische Gelehrte in betreff der von seiner Nematode verursachten Krankheitserscheinungen: „Si l'on examine sur des tissus absolument frais, les modifications initiales, on reconnait qu'elles s'affirment et par la régression d'éléments antérieurement constitués d'une façon normale, et par l'apparition d'éléments nouveaux qui n'offriront jamais une structure semblable. Les éléments préexistants sur les quels porte la régression, sont toujours des cellules; . . . Ces cellules, d'abord gorgées d'amidon et d'autres produits secondaires, s'éclaircissent rapidement, leur noyau devient distinct, leur contenu se montre bientôt sous l'aspect d'un liquide granuleux. En même temps apparaissent de petites cellules à protoplasma abondant, offrant tous les caractères d'un tissu jeune en voie d'évolution rapide; cependant ce tissu ne s'organise pas pour constituer une nèoformation . . . . Ses éléments disparaissent plus ou moins promptement, entrainés par une altération ambiante dont il importe de suivre les progrès et effets. — . . . La membrane cellulaire (des cellules préexistantes) semble d'abord s'hypertrophier; mais en réalité elle est simplement gonflée par suite de la transformation de la cellulose en une matierè mucilagineuse qui ne se colore plus en violet sous l'action du chlorure de zinc iodé. C'est une véritable gélification qui s'est produite dans la membrane cellulaire." — Allmählig tritt dann Chatin zufolge eine gänzliche Gummifikation des Gewebes auf; bald zeigen sich die Interzellularräume ganz mit gelblichem Gummi gefüllt, der durch Umbildung der Zellwände entstanden ist. Auch die Gefäſse können von dieser Gummifikation ergriffen werden; zuerst ändern sich die Wände der Spiralgefäſse in solcher Weise um; die Wand selbst löst sich auf, während die spiralförmige Verdickung verbleibt, obgleich dieselbe zerstückelt; diese Stücke findet man inmitten der Gummimasse.

Aus der Vergleichung der oben mitgeteilten Beobachtungen BEYERINCKS, sowie meiner bald zu erwähnenden Untersuchungen, mit den von CHATIN erhaltenen Resultaten, ergiebt sich, dafs die von Letzterem studierte Zwiebelkrankheit gar nicht mit der in den Niederlanden vorkommenden identifiziert werden darf. Und doch würde es mich nicht wundern, wenn wir es schliefslich in den beiden Fällen doch mit derselben Krankheit zu thun hätten; denn CHATINS Beobachtungen sind ungenau; teilweise hat er ganz falsch beobachtet. Er erzählt die Art und Weise, wie die Parenchymzellen der Zwiebelschuppen anfangs ganz mit *Stärke*körnern gefüllt sind, wie diese Stärke später verschwindet und die Zellen dadurch durchscheinend und hell werden. Diese Veränderungen treten, nach PRILLIEUX' Untersuchungen, alle in den älchenkranken (= ringelkranken) Zwiebelschuppen der Hyazinthen auf, können jedoch in den Zwiebelschuppen von *Allium cepa* niemals vorkommen, weil diese Zwiebeln *niemals Stärkekörner enthalten.* Weil nun aber ein so grofser Fehler in CHATINS Arbeit vorkommt, und also das Verschwinden der Stärke sowie die auftretende Gummifikation unmöglich so wahrgenommen sein können, wie von dem Franzosen beschrieben wird, — so fällt es schwer, aus der Arbeit das Wahre vom Unwahren zu scheiden. Keine einzige Figur verdeutlicht die Beschreibung der interessanten Umbildungen, welche sich in den Geweben der Zwiebel zeigen, nachdem die Älchen sich darin angesiedelt haben: das obenerwähnte Verschwinden der Stärke, das Entstehen der neuen kleinen Zellen, und alle weiteren Veränderungen, die oben von mir aufgeführt wurden. Hingegen geben nicht weniger als sieben Figuren Abbildungen des langsamen Auseinanderfallens der Spirale der Spiralgefäfse (Vgl. CHATINS Arbeit, Taf. I, Fig. 20; Taf. II, Figg. 21—26). *Diese* Umänderung wurde auch von mir in den kranken, absterbenden Schuppen der Zwiebeln wahrgenommen; allein ich sah niemals eine Gummifikation, sondern nur ein Braunwerden der ganzen Schuppe infolge einer gewöhnlichen Desorganisation, welcher natürlich die festeren Teile, z. B. die Spirale der Gefäfse, am längsten Widerstand leisten.

Ich schliefse das Referat von CHATINS Untersuchungen mit dem Geständnis, dafs es mir nicht gelingen wollte, eine feste Meinung über das eigentliche Wesen seiner Zwiebelkrankheit, sowie über die Art des pflanzenparasitischen Älchens, welches er als deren Ursache

beschreibt, zu gewinnen. Ich bin noch zu glauben geneigt, dafs Chatins Zwiebelnematode von der gewöhnlichen *Tylenchus devastatrix* artlich nicht verschieden sei,[1]) und dafs also die von dem französischen Gelehrten beschriebene Zwiebelkrankheit keine andere sei, als die in Holland jetzt vielfach vorkommende. Doch könnte es auch sein, dafs die von Chatin beobachtete Zwiebelkrankheit von einer ganz anderen Ursache herzuleiten wäre, während man das Auftreten der Anguilluliden als eine ganz sekundäre Erscheinung ansehen müfste. Man weifs ja von vielen Arten aus dieser Nematodengruppe, dafs sie sich gern in faulende und halb in Fäulnis übergegangene organische Stoffe ansiedeln. Man würde im Falle Chatins vielleicht an eine etwaige Art des Genus *Dorylaimus Duj.* denken können, weil bei diesen Anguilluliden, deren Körperlänge gewöhnlich auch etwas gröfser ist, als die der Tylenchen, der Bau des Oesophagus und der männlichen Genitalien etwas mehr — obgleich noch nicht in allem — demjenigen der genannten Organe der Nematode Chatins gleicht. Allein ich mufs wiederholen, dafs seine Beschreibung wie seine Abbildungen zu ungenau sind, um mit Bestimmtheit in dieser Frage etwas festzustellen.

C. Meine eigenen Untersuchungen über die Älchenkrankheit der Zwiebelpflanzen.

Für diese Untersuchungen habe ich der freundlichen Unterstützung der Herren J. van Es Lzn aus Melissant (Südholland) und L. J. Mol aus St. Maartensdyk (Zeeland) zu erwähnen, die mir wiederholentlich kranke Zwiebelpflänzchen von verschiedenen Altersstufen, Zwiebelsamen, infizierten Boden, auf solchem Boden gewachsene Unkräuter etc. zuzuschicken so freundlich waren; auch mufs ich dem Herrn Dr. M. W. Beyerinck, dem Entdecker der wahren Ursache der „Kroefziekte“ der Zwiebelpflanzen, meinen

---

1) Doch mufs ich hierzu bemerken, dafs nicht nur der Bau des Darmes und der männlichen Genitalien — falls die Figuren Chatins genau sind — mit der von *T. devastatrix* nicht übereinstimmt, sondern dafs auch die französische Nematode gröfser ist, weil ihre Länge bei den Weibchen durchschnittlich 1,8 *mm* beträgt, während die von mir beobachteten weiblichen Zwiebelälchen höchstens 1,73 *mm*, durchschnittlich nur 1,54 *mm* lang waren.

Dank sagen, weil er zuerst meine Aufmerksamkeit auf diefe Krankheit richtete. Obgleich meine Untersuchungen und Beobachtungen



Fig. 2*b*.

über die Älchenkrankheit der Zwiebelpflanzen sich über drei Jahre (1884 bis 87) erstrecken, so kann ich doch nur wenig Neues den

obenerwähnten Resultaten Beyerincks hinzufügen. Während ich also für die Hauptsachen auf das Referat von dessen Untersuchungen verweise, erlaube ich mir hier einige Bemerkungen hinzuzufügen.

In betreff der Stockkrankheit des Roggens beobachtete ich, dafs die Tylenchen in die Roggenpflänzchen eindringen, wenn letztere schon zwei bis drei Blättchen besitzen; allein in die Zwiebeln wandern die Parasiten schon ein, wenn sie erst Keimpflanzen sind, die nur noch das erste Blatt besitzen, ja gewöhnlich sogar schon, wenn dieses Blatt noch gar nicht aus dem Boden hervorgekommen ist. Doch können auch die Pflänzchen, welche schon zwei bis drei Blätter haben, noch ziemlich leicht infiziert werden; allein je älter die Pflanzen werden, desto weniger eignen sie sich für die Infektion. Beyerinck sagt: „Meine Versuche haben mir gezeigt, dafs die Älchen sogar noch in Ende Juli gesäete Zwiebelpflanzen eindringen und dieselben krank machen können; und dafs die älteren Pflanzen, die schon das vierte oder fünfte Blatt besitzen, nicht mehr infiziert werden können.“ Ich bin durch meine Versuche zu anderen Resultaten gekommen: als ich den Boden, in welchem gesunde Zwiebelpflanzen wuchsen, mit Tylenchen infizierte, sah ich zwar die Pflanzen um so leichter erkranken, je jünger sie waren; allein sogar die mehr als halb ausgewachsenen Zwiebeln blieben nicht immer vor der Infektion beschützt. In bei weitem den meisten Fällen werden jedoch die Zwiebeln schon als Keimpflanzen infiziert, und dann ist der Verlauf der Krankheit folgender.

Sobald beim Keimen die Samenschale platzt, wandern die Älchen in das erste Blatt hinein, welches eben im Begriff steht, nach aufsen zu kommen. Deshalb darf es nicht Wunder nehmen, dafs dieses erste Blatt sogleich sich abnormal zu entwickeln anfängt; es schwillt an einigen Stellen ganz kolossal auf und windet sich hin und her. (Vgl. Fig. 1.) Bei einer normal keimenden Zwiebelpflanze (Fig. *a*) nimmt das erste Blatt *immer* auf seiner Spitze die leere Samenschale mit; enthält aber der Boden, in dem die Samen keimen, lebende Tylenchen, so geschieht es oft, dafs das erste Blatt derartig anschwillt, dafs es die Samenschale abstöfst, so dafs also die Keimpflanze aus dem Boden hervorkommt, ohne diese Samenschale mitzunehmen (Fig. *d*). Die kranken Zwiebelpflanzen sind, sobald sie aus dem Boden herauskommen, weniger grün, mehr gelb-

lich, als die gesunden; in einigen Fällen tritt dieser Unterschied stets mehr in den Vordergrund, während in anderen Fällen, insbesondere wenn die Keimpflanze von einer nicht sehr grofsen Anzahl Älchen bewohnt wird, die normale Farbe allmählich zurückkommt. In letzterem Falle bleibt das Pflänzchen lebend und entwickelt sich weiter (Fig. *c*), obgleich es noch stets einen abnormen Habitus hat; im anderen Falle stirbt es bald ab und verfault sehr schnell. Das Braunwerden fängt stets an der Spitze des ersten Blattes an (Fig. *d*). — Bei mikroskopischer Untersuchung der gelblichen kranken Keimpflanzen ergiebt sich, dafs bei ihnen das Chlorophyll vermindert wird, an einigen Stellen in den Zellen sogar gänzlich fehlt. Es könnte sein, dafs das frühzeitige Absterben vieler älchenkranken Zwiebelpflanzen dem Mangel des Chlorophylls zugeschrieben werden müfste; möglicherweise ist auch das Verschwinden des Chlorophylls nicht Ursache sondern Folge des Absterbens der Zellen. Ich will nur noch darauf hinweisen, dafs auch in den Blättern der ringelkranken Hyacinthen an den Stellen, wo sich viele Älchen befinden, gelbe Flecken entstehen, die ebenso allmählig absterben und in ihrer Mitte braun zu werden anfangen. Auch die stockkranken Roggenpflanzen zeigen öfter gelbe Flecken. — In Fig. *a*, *b*, *c*, *d* sind eine gesunde Zwiebelkeimpflanze (*a*) und drei kranke Pflanzen in natürlicher Gröfse von mir abgebildet worden, ganz wie sie sich am 25. Mai zeigten. Fig. 2 (S. 40 u. 41) giebt in *a* eine etwa einen Monat ältere Pflanze, die gesund, in *b* eine gleich alte, die, obgleich noch lebend, doch in starkem Grade krank ist. Aus der Vergleichung von Fig. 2, *a* mit Fig. 2, *b* (S. 45) ergiebt sich noch mehr als aus der Vergleichung von Fig. 1, *a* mit Figg. 1, *b*, *c*, *d*, dafs die kranken Zwiebelpflanzen ihre Nahrung, anstatt, gleich der gesunden, auf ein schnelles Längenwachstum, gröfstenteils auf ein ganz abnormes Dickenwachstum verwenden. Die Blätter sind, namentlich in der Mitte, stark angeschwollen, und von der sich bildenden Zwiebel



Fig. 1.

sind einige Schuppen ganz kolossal dick. Fig. 3, *a* giebt einen Durchschnitt über *a b* von der in Fig. 2, *a* abgebildeten Pflanze; Fig. 3, *b* einen solchen über *a b* von der in Fig. 2, *b* abgebildeten. (Figg. 3, *a* und 3, *b* sind beide dreimal vergröfsert.) Man sieht daraus, dafs bei der gesunden Pflanze jede Zwiebelschuppe überall etwa gleichdick ist; während bei der kranken Pflanze die Verdickung nicht überall gleich stark ist, doch im allgemeinen die inneren Schuppen sich mehr, als die äufseren, verdickt haben. Das natürliche Resultat dieser letztgenannten Thatsache ist, dafs die mehr nach aufsen gelegenen Schuppen platzen, um den innerhalb der letzteren gelegenen Schuppen die Gelegenheit zu geben, weiter auszuwachsen. Man sieht dies sowohl an Fig. 2, *b* wie an

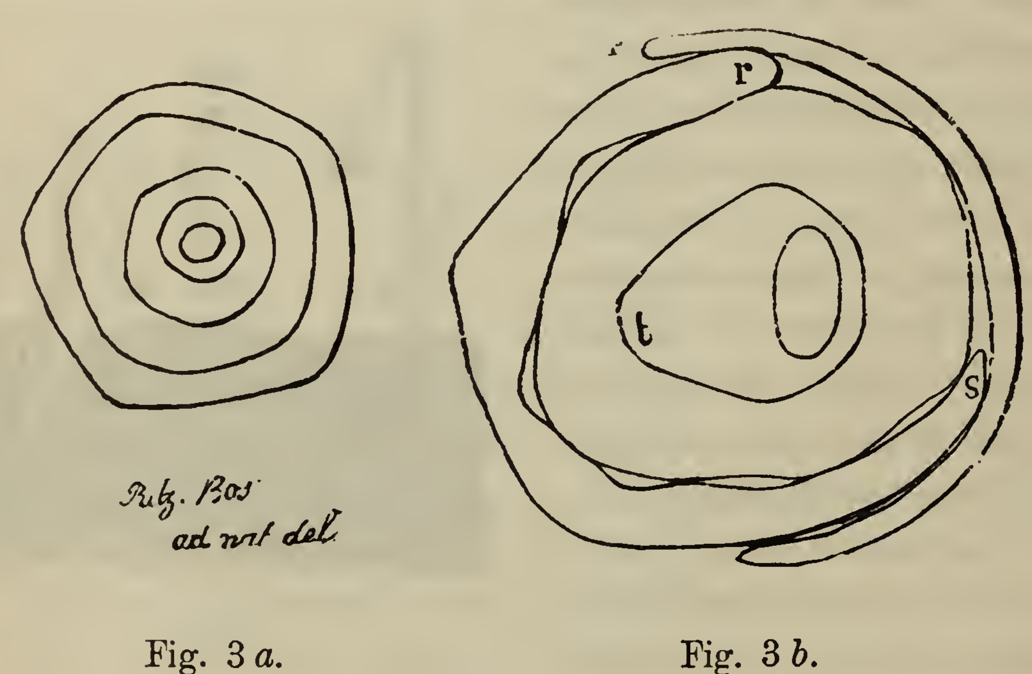


Fig. 3 *a*. Fig. 3 *b*.

Fig. 3, *b*. Während bei der gesunden Pflanze (Fig. 3, *a*) jede mehr nach der Oberfläche gelegene Schuppe die folgende ganz umgiebt, erstreckt sich in Fig. 3, *b* die äufsere Schuppe nur von *p* bis *q*, die nächste von *r* bis *s*, während erst die dritte Schuppe, in diesem Falle die dickste von allen, einen ununterbrochenen Kreis bildet, obgleich die Möglichkeit, sogar die Wahrscheinlichkeit besteht, dafs später die vierte Schuppe, wenn sie sich verdickt, die dritte bei *t* zum Platzen bringen werde. —

Wie bei der Stockkrankheit des Roggens, ist auch bei der Älchenkrankheit („kroefziekte") der Zwiebeln die Ursache des abnormen Habitus der Pflanzen in der Thatsache zu suchen, dafs das Längenwachstum der Gefäfsbündel durch das Vorhandensein

der Älchen fast oder gänzlich aufhört, während hingegen das Blattparenchym stark an Umfang zunimmt. Daher bleiben die Pflanzen kurz, während die Blätter stark anschwellen und sich hin und her biegen; letzteres geschieht, indem nicht an jeder Stelle eines Blattes eine gleich grofse Zahl von Älchen sich befindet, die Vergröfserung des Blattparenchyms aber um so stärker wird, je mehr Älchen sich darin aufhalten. Die abnormale Gröfsenzunahme ist auch die Ursache der Dickenzunahme der Schuppen; in den am meisten verdickten Stellen dieser Schuppen befinden sich immer die meisten Älchen.

Ich kann mich nur teilweise mit der Erklärung vereinigen, die Beyerinck von dem abnormalen Dickenwachstum der kranken Teile der infizierten Pflanzen giebt. Er giebt als alleinige Ursache an „die Gröfsenzunahme jeder Zelle für sich, nicht eine Vermehrung der Anzahl der vorhandenen Zellen.“ Es ist zwar ganz richtig, dafs die kranken Teile eine starke *Vergröfserung* der Parenchymzellen zeigen, und bei den *sehr* jungen Blättchen, von welchen Beyerinck seine mikroskopischen Durchschnitte machte, nimmt man gewöhnlich *nur diese* Abnormalität wahr. Allein wenn man Schnitte durch ältere Blätter oder Schuppen führt, so bemerkt man nicht nur eine abnorme *Gröfsenzunahme,* sondern auch eine *Vermehrung* der Zellen, und zwar wieder am stärksten, wo sich die meisten Älchen und Älcheneier befinden. Die Wirkung der *Tylenchus devastatrix* auf Zwiebelpflanzen stimmt also in jeder Hinsicht mit den von mir beobachteten Veränderungen in dem Blatt- und Stengelgewebe der stockkranken Roggen-, Hafer- und Buchweizenpflanzen, sowie in den Blättern und den Zwiebelschuppen der ringelkranken Hyacinthen überein, und auch mit den Gewebeänderungen, welche die dem Genus *Tylenchus* nächstverwandten Nematoden des Genus *Heterodera* verursachen. Frank[1]) hat die Wirkung der *Heterodera radicicola Greeff* auf verschiedene Pflanzenarten, Treub[2]) diejenige der *Heterodera radicicola Treub* auf die Wurzeln des „sereh“-kranken Zuckerrohres eingehend studiert. Der letztgenannte ver-

1) B. Frank, „Über das Wurzelälchen und die durch dasselbe verursachten Beschädigungen der Pflanzen“, in „landw. Jahrb.“ Bd. XIV (1885), S. 152.

2) M. Treub, „Mededeelingen uit 's Lands Plantentuin“; II: „Onderzoekingen over Sereh-ziek suikerriet.“ Batavia. 1885, S. 20 und 21.

dienstvolle Direktor des Pflanzengartens („'s Lands Plantentuin") in Buitenzorg (Java) konstatierte im centralen Cylinder der Wurzel, um die Stelle herum, wo sich nur *eine* Heterodera mit dem Mundstachel festgeheftet hat: abnormale Gröfsenzunahme und Bildung sehr vieler Kerne bei 5 bis 6 Zellen; bei dem Vorhandensein von zwei Heteroderen in unmittelbarer Nähe von einander, namentlich wenn dünne Wurzeln angegriffen werden, deutlich ins Auge fallende Zellenvermehrung.[1]) Aus meiner im Laufe dieses Jahres in den „Archives du Musée Teyler" in französischer Sprache erscheinenden Monographie der *Tylenchus devastatrix* werde ich Abbildungen von Schnitten durch gesunde und kranke Zwiebelschuppen geben, woraus nicht nur die Zellvergröfserung, sondern auch die Zellvermehrung deutlich sichtbar ist. —

Wenn in den Keimpflänzchen sogleich eine grofse Anzahl von Älchen eingewandert ist, so sterben diese Pflänzchen sehr bald ab; war jedoch die Zahl der eingewanderten Nematoden weniger grofs, oder waren sie erst später in die Pflanzen eingedrungen, so können letztere länger am Leben bleiben; ja sie können sogar so lange lebendig bleiben, bis die gesunden Zwiebeln fertig sind, um geerntet zu werden. Inzwischen haben die wenigen Älchen, welche in die noch jungen Pflanzen einwanderten, sich vermehrt; und es versteht sich also, dafs später die Pflanzen, obgleich sie eine Zwiebel, und zwar unter Umständen eine ziemlich grofse, gebildet haben, doch in vielen Dingen ganz abnormal bleiben, so dafs die Zwiebel keinen Handelswert hat. Solche kranke Zwiebeln können sehr verschieden aussehen; im allgemeinen läfst sich jedoch folgendes sagen. Die von vielen Älchen bewohnten Schuppen sind weit dicker geworden als die von wenigen oder gar keinen Älchen bewohnten; namentlich wenn einige der im Innern gelegenen Schuppen eine starke Dickenzunahme zeigen, bringen sie die äufseren Schuppen zum Platzen. Sogar werden die äufseren Schuppen durch das kolossale Wachstum der inneren von der Zwiebelscheibe losgerissen und aufgehoben.

Obgleich *Tylenchus devastatrix* bei sehr verschiedenen Gewächsen gewöhnlich ausschliefslich in dem Stengel und seinen Anhängen (den Blättern) vorkommt, weshalb ich ihr den Namen

---

1) S. Anm. 2, S. 49.

„*Stengelälchen*“[1]) gegeben habe, — so mufs ich doch bemerken, dafs ich sie bei der Zwiebel auch wohl mal in dem Samen gefunden habe. Deshalb kann in diesem Falle — gleichwie es mit der von *Tylenchus scandens* (= *Anguillula Tritici*) verursachten Gicht- oder Radekrankheit immer geschieht — die Infektion mittelst des Samens geschehen.

Herr van Es in Melissant schrieb mir, dafs er öfter zu bemerken gemeint habe, dafs die sogenannte „Kroefziekte“ sich auf Äckern zeigte, wo noch *niemals* Zwiebeln angebaut wurden, und zwar, wie er meinte, immer wenn der Samen auf infizierten Äckern geerntet wurde. Weil mir kein anderes Beispiel des Vorkommens von *T. devastatrix* in den Samen bekannt war, letztgenannte Älchenart in stockkrankem Roggen, Hafer, Buchweizen und Klee sogar niemals bis in den Samen sich zu verbreiten scheint, so glaubte ich anfangs, weil das Älchen in mehreren wildwachsenden Pflanzen vorkommen kann,[2]) es habe schon seit vielen Jahren auf gewissen Äckern in diesen Pflanzen gelebt, und habe also den Boden infiziert, aus welchem später die Würmchen in die auf solchem Boden kultivierten Zwiebeln einwanderten, auch wenn die letztgenannte Kulturpflanze niemals auf solchen Äckern angebaut wurde.

Immerhin bestand jedoch die Möglichkeit, dafs wirklich der Samen infiziert war; und besonders weil ein so sorgfältiger Beobachter wie Herr van Es meinte, dafs die Krankheit sich auf den Äckern, worauf niemals Zwiebeln gebaut wurden, zeigte, wenn der ausgesäete Samen auf infizierten Äckern gewonnen wurde. Im Frühjahre 1886 säete ich solchen Samen, der mir von Herrn van Es gütigst zugeschickt wurde, in nicht infizierten Sandboden aus, und kam nach der Keimung bald zu dem Resultat, dafs etwa 3 pCt. der Keimpflanzen von der Krankheit heimgesucht waren. Also waren etwa 3 pCt. der Samen mit Älchen infiziert. Auch bei der mikroskopischen Untersuchung fand ich in einigen Samen die kleinen Nematoden. Die von letzteren bewohnten Samen konnten durch keinen einzigen Charakter von den nicht infizierten unterschieden werden.

---

1) „Biolog. Centralblatt“, VII, S. 260.
2) „Biolog. Centralblatt“, VII, S. 261, 262, 263.

Obgleich es meiner Erfahrung zufolge immerhin eine Ausnahme zu bleiben scheint, dafs die Älchen in die Samen hineinwandern, so mufs man doch jetzt bei der Bekämpfung der Älchenkrankheit der Zwiebeln darauf achten, dafs man niemals den Samen infizierter Äcker aussäe. Weitere Mitteilungen, die Bekämpfung der Krankheit betreffend, hoffe ich später publizieren zu können.

Über den Schwefelsäure-Gehalt von schwefliger Säure beschädigter Gewächse.

Von

E. MACH, S. Michele.

In der Litteratur der letzteren Zeit sind mehrere Angaben enthalten über die Schädigung der Vegetation durch schweflige Säure und die Möglichkeit der Konstatierung derselben durch den hierdurch bedingten gröfseren Schwefelsäuregehalt der beschädigten Pflanzen. Es ist vielleicht nicht uninteressant nachstehendes Material, welches gelegentlich eines Streitfalles gewonnen wurde, an diesem Orte mitzuteilen. In *Wörgl* (Unterinnthal, Tirol) besteht eine Cellulosefabrik, welche den Anrainern der Gemeinde *Kirchbichl* Anlass zur Beschwerde gab, indem dieselben fanden, — was auch durch Sachverständige bestätiget wurde — dafs die Kulturen in der Nähe der Fabrik merkbaren Schaden litten. Die eingesendeten Grasmuster zeigten alle jene äufseren Erscheinungen, welche bei Schädigung der Vegetation durch schweflige Säure beobachtet werden. Im Herbste 1885 wendete sich die Gemeindevorstehung an unsere Versuchsstation und sendete Heuproben dieses Jahres von solchen Wiesen ein, die als geschädiget bezeichnet wurden, sowie auch von solchen, die keinen Schaden erlitten hatten.

Die von Herrn Adjunkt Portele ausgeführten Analysen ergaben nachstehendes Resultat:

	Wasser pCt.	Trockensubstanz pCt.	Rohasche auf Trockensubst. berechnet pCt.	Kohlensäure in der Rohasche pCt.	Reinasche auf Trockensubst. berechnet pCt.	Schwefelsäure pCt. in der Trockensubstanz	Schwefelsäure pCt. in der Rohasche	Schwefelsäure pCt. in der Reinasche
Grummetheu (1. Bonitätsklasse) stark beschädigt	7,55	92,45	8,92	6,19	8,36	0,96	10,87	**11,59**
Heu (3. Bonität) nicht gelitten	13,59	86,41	10,52	7,16	9,77	0,56	5,41	5,82
Heu (2. Bonität) nicht gelitten	13,65	86,36	9,25	6,66	8,63	0,54	5,93	6,35
Heu (1. Bonität) etwas beschädigt	13,06	86,94	10,10	6,28	9,46	0,818	8,10	8,64

Die Fabrik hat sich dann mit den Anrainern ausgeglichen.

Konstituierende Versammlung behufs Gründung eines Verbandes landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche.

Verhandelt *Weimar,* den 22. Januar 1888.

Auf Grund ergangener Einladung von seiten der am 21. September 1887 in *Wiesbaden* gewählten Kommission zur Ausarbeitung eines Statuten-Entwurfs für den zu gründenden „Verband landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche“ und zur Einberufung einer konstituierenden Versammlung hatte sich eine grofse Anzahl von Vorstehern der in Frage kommenden Anstalten eingefunden. Die Präsenzliste der Vorsteher der vertretenen Anstalten folgt zugleich als Unterschrift der von der Versammlung angenommenen Statuten.

Der Alterspräsident, Herr Professor Henneberg-*Göttingen* eröffnet um $10^1/_4$ Uhr die Versammlung und schlägt unter allseitiger Zustimmung zum Vorsitzenden Herrn Professor Nobbe-*Tharand* vor. Zu Schriftführern werden die Unterzeichneten Dr. F. Bente-*Ebstorf* und Dr. Th. Pfeiffer-*Göttingen* berufen.

Herr Prof. Nobbe-*Tharand* übernimmt den Vorsitz und leitet die Verhandlungen mit einer Begrüfsung der Versammelten ein, heifst insbesondere auch den als Vertreter der Grofsherzoglich Sachsen-Weimarschen Staatsregierung in der Sitzung anwesenden Herrn Regierungsrat Stier-*Weimar,* sowie die Delegierten des Deutschen Landwirtschaftsrates:

Herrn von Bemberg-*Flamersheim*,
„ Ökonomierat Nobbe-*Niedertopfstedt*,
„ Generalsekretär Dr. Müller-*Berlin*,

herzlich willkommen[1]) und spricht zugleich dem anwesenden Herrn Generalsekretär Dr. Franz-*Weimar* für seine lokalen vorbereitenden Mühewaltungen den Dank der Versammlung aus.

Herr Regierungsrat Stier-*Weimar* begrüfst die Versammlung im Namen der Grofsherzoglichen Staatsregierung und giebt deren wohlwollender Teilnahme für die Zwecke des Verbandes in warmen Worten Ausdruck.

Als erster Punkt steht auf der Tagesordnung: *Beratung des Statutenentwurfs.*

Eine allgemeine Beratung wird nicht gewünscht, und stellt daher der Vorsitzende sofort den § 1 zur Debatte.

Derselbe lautet nach dem Entwurfe:

§ 1.

„Die gegenwärtig im Deutschen Reiche bestehenden landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen begründen einen „*Verband der landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche.*“

„Zur Mitgliedschaft berechtigt ist jede vom Staate, von Provinzialbehörden oder landwirtschaftlichen Körperschaften, welche einem landwirtschaftlichen Centralverein angehören, im öffentlichen Interesse gegründete oder unterhaltene Versuchs-Station innerhalb des Deutschen Reiches.“

ad § 1.

Prof. Soxhlet-*München* macht darauf aufmerksam, dafs nicht *sämtliche* Versuchs-Stationen sich dem Verbande anschliefsen werden, und dafs daher die Fassung des ersten Absatzes nicht völlig korrekt sei. Im Anschlufs hieran beantragt Prof. v. d. Goltz-*Jena* Streichung der ersten Zeilen von „Die gegenwärtig“ bis „im Deutschen Reiche“. Nach diesbezüglicher Äufserung von seiten der Herren von Bemberg-*Flamersheim*, Prof. Fresenius-*Wiesbaden*, Prof. Schultze-*Braunschweig*, Dr. Halenke-*Speier* gelangt der Antrag zur Annahme. Der Vorsitzende führt aus, dafs es nach dem Entwurfe zweifelhaft erscheinen könne, ob Anstalten, welche

---

1) Der vierte Delegierte des Deutschen Landwirtschaftsrates, Herr Prof. May-*München*, war am Erscheinen verhindert.

an Hochschulen der landwirtschaftlichen Forschung dienen, nicht aber als „landwirtschaftliche Versuchs-Stationen" bezeichnet werden, die Berechtigung zum Eintritt in den Verband besitzen. Er fragt, wie sich die Versammlung hierzu stellen wolle, und ob ev. eine Änderung des § 1 in diesem Sinne geboten erscheine.

Prof. Kirchner-*Halle* unterstützt speziell als Vertreter des landwirtschaftlich-physiologischen Instituts zu Halle (Prof. Jul. Kühn) einen von Dr. Liebscher-*Jena* gestellten Antrag, wonach den Vorstehern der in Frage kommenden Anstalten der Zutritt zum Verbande gestattet sein soll, aber nur mit beratender Stimme, da dieselben speziellen Fragen der Düngerkontrolle zu fern ständen, um eine Verantwortung für die gefafsten Beschlüsse übernehmen zu können.

Prof. Henneberg-*Göttingen* entgegnet hierauf, dafs auch verschiedene „Versuchs-Stationen" (*Poppelsdorf* — Prof. Kreusler, *Bernburg* — Prof. Hellriegel, *Göttingen* — Redner) mit der Düngerkontrolle direkt nichts zu thun hätten. Er für seine Person würde aber kein Bedenken tragen, dem Verbande trotzdem vollberechtigt beizutreten, zumal viele andere Fragen eine gemeinsame Arbeit durchaus wünschenswert erscheinen liefsen.

Nachdem sich noch die Herren Ök.-Rat Nobbe-*Niedertopfstedt*, Prof. Fleischer-*Bremen*, Prof. Hellriegel-*Bernburg*, Prof. Fresenius-*Wiesbaden*, Dr. Halenke-*Speier*, Prof. v. d. Goltz-*Jena*, Prof. Schultze-*Braunschweig*, Prof. Märcker-*Halle*, v. Bemberg-*Flamersheim* zu vorliegenden Fragen geäufsert, konstatiert der Vorsitzende ausdrücklich, dafs allgemein der lebhafte Wunsch zum Ausdruck gelangt sei, die fraglichen Anstalten resp. deren Leiter zum Verbande heranzuziehen. Es erscheine lediglich zweifelhaft, ob die Fassung des § 1 im Entwurfe genüge, oder ob eine Änderung vorzunehmen sei.

Regierungsrat Stier-*Weimar* schlägt dementsprechend folgenden Zusatz vor: „mit Einschlufs der an Hochschulen bestehenden landwirtschaftlichen Versuchs-Anstalten."

Dieser Antrag gelangt nach kurzer Debatte, betreffend die redaktionelle Fassung, zur Annahme.

Als Überschrift zu diesem Paragraphen soll auf Antrag von Prof. Kühn-*Möckern*: „Verband landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche" gesetzt: und ferner sollen auf Antrag

von Prof. v. d. Goltz-*Jena* hinter „Zur Mitgliedschaft" die Worte „an dem Verbande" eingeschoben werden.

Der abgeänderte § 1 der Statuten lautet demnach:

„Verband landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche."

§ 1.

„Zur Mitgliedschaft an dem Verbande berechtigt ist jede vom Staate, von Provinzialbehörden oder landwirtschaftlichen Körperschaften, welche einem landwirtschaftlichen Centralverein angehören, im öffentlichen Interesse gegründete oder unterhaltene landwirtschaftliche Versuchs-Station innerhalb des Deutschen Reiches, mit Einschlufs der an Hochschulen bestehenden landwirtschaftlichen Versuchs-Anstalten."

Der Vorsitzende teilt im Verfolg des § 1 mit, dafs der Vorstand der von dem „rheinischen Bauernverein" gegründeten und subventionierten Versuchs-Station *Kempen* sich zum Eintritt in den Verband gemeldet habe, dafs der Ausschufs jedoch der Ansicht gewesen sei, da der rheinische Bauernverein keinem Centralverein angehöre, so entspreche die genannte Versuchs-Station nicht den Bedingungen des § 1. Hiergegen habe der Vorsitzende des Kuratoriums der Versuchs-Station *Kempen*, Herr Herstatt-*Marsdorf*, Einwand erhoben mit der Motivierung, die Versuchs-Station *Kempen* sei gleich der Schwesteranstalt in *Bonn* von einem „Centralverein" gegründet, erhalte von der Provinzialbehörde Zuschüsse und verfolge öffentliche Interessen. Der Vorsitzende fragt die Versammlung, wie sich dieselbe diesem Einwande gegenüber verhalten wolle.

v. Bemberg-*Flamersheim* erklärt ausdrücklich, sich über den rheinischen Bauernverein und dessen Versuchs-Station einer Meinungsäufserung enthalten zu wollen.

Prof. Henneberg-*Göttingen* konstatiert, dafs nur solche landwirtschaftliche Körperschaften als „Centralverein" bezeichnet werden können, welche zur Entsendung von Vertretern ins Landes-Ökonomie-Kollegium und in den Deutschen Landwirtschaftsrat berechtigt seien. Dies treffe für den rheinischen Bauernverein nicht zu, und somit könne der Versuchs-Station *Kempen* das Recht zum Eintritt in den Verband *nicht* zugesprochen werden.

Die Versammlung schliefst sich diesen Ausführungen an, und wird dementsprechend beschlossen: „Die Versuchs-Station *Kempen* fällt nicht unter den Begriff des § 1 der Statuten."

Der Vorsitzende geht zur Besprechung des § 2 über, welcher im Entwurf folgende Fassung besitzt.

§ 2.

„Zweck des Verbandes ist die Förderung und Wahrung gemeinsamer Interessen der Versuchs-Stationen, sowie die Vereinbarung eines thunlichst einheitlichen Vorgehens in der Kontrolle der Düngemittel, Saatwaren und landwirtschaftlichen Produkte."

ad § 2

liegen zwei Zusatz-Anträge vor.

v. Bemberg-*Flamersheim* beantragt im Namen verschiedener Centralvereine hinter „Interessen der Versuchs-Stationen" einzuschalten: „soweit hierdurch nicht die Rechte oder Obliegenheiten der vorgesetzten Behörden berührt werden". Ök.-Rat Nobbe-*Niedertopfstedt* bezeichnet als Wunsch des Deutschen Landwirtschaftsrats die Ausdehnung der Verbandsthätigkeit auf folgende Punkte: „Ausführung von Versuchen nach gemeinsamem Plane, sowie Förderung und Gewinnung fester wissenschaftlicher Unterlagen für alle Zweige wirtschaftlicher Gesetzgebung" und stellt einen diesbezüglichen Antrag.

Generalsekretär Dr. Müller-*Berlin* befürwortet im Auftrage des Deutschen Landwirtschaftsrates beide Anträge und glaubt namentlich: dafs von der Annahme des Antrages v. Bemberg-*Flamersheim* die Zustimmung vieler Centralvereine zum Beitritt ihrer Versuchs-Stationen zum Verbande abhängig gemacht werden würde. Ein Mifstrauensvotum gegen den neuen Verband sei hierin sowie in dem Antrage Nobbe-*Niedertopfstedt* durchaus nicht zu suchen.

In der weiteren sehr lebhaften Debatte, an welcher sich aufser den Antragstellern die Herren Prof. Emmerling-*Kiel*, Dr. Halenke-*Speier*, Prof. Märcker-*Halle*, Prof. Hellriegel-*Bernburg*, Prof. Henneberg-*Göttingen*, Prof. Fresenius-*Wiesbaden*, Prof. Schultze-*Braunschweig*, Prof. Kühn-*Möckern*, Prof. v. d. Goltz-*Jena*, Prof. Kirchner-*Halle*, Dr. Müller-*Hildesheim*, Prof. Soxhlet-*München*, Prof. Wagner-*Darmstadt* beteiligen, wird speziell zu dem Antrage v. Bemberg festgestellt, dafs einerseits an der Selbständigkeit der Vorsteher der Versuchs-Stationen nicht gerüttelt werden soll, dafs

andererseits alle Bedenken der Centralvereine wegen etwaiger Eingriffe des Verbandes in ihre Rechte durch Annahme des erwähnten Antrags am besten beseitigt werden würden.

Gegen den Antrag Nobbe-*Niedertopfstedt* werden mehrere Bedenken geltend gemacht, jedoch nur insofern, als die Art der gewünschten Mitwirkung des Verbandes in den beregten Fragen nach Ansicht der meisten Redner auf Schwierigkeiten stofsen dürfte. Im Prinzip herrscht in der Versammlung volles Einverständnis mit den Antragstellern, und ist man auch bereit, dies zum Ausdruck zu bringen.

Ök.-Rat Nobbe-*Niedertopfstedt* genügt es konstatiert zu haben, dafs allseitig Bereitwilligkeit vorhanden ist, in den angedeuteten Richtungen klärend und vorbereitend zu wirken. Redner zieht *daraufhin* seinen Antrag zurück.

Unter Festhaltung an den erörterten Gesichtspunkten gelangt sodann der § 2 in folgender Fassung zur Annahme.

§ 2.

„Zweck des Verbandes ist die gemeinsame Förderung der Angelegenheiten und Aufgaben der Versuchs-Stationen auf wissenschaftlichem und praktischem Gebiete, insbesondere auch die Vereinbarung eines thunlichst einheitlichen Vorgehens in der Untersuchung beziehungsweise der Kontrolle der Düngemittel, Futtermittel, Saatwaren und sonstigen landwirtschaftlich wichtigen Gegenstände.

Die Rechte und Obliegenheiten der den Versuchs-Stationen vorgesetzten Behörden oder Korporationen werden hierdurch nicht berührt."

Der folgende Paragraph lautet nach dem Entwurfe:

§ 3.

„Der Verband wählt zur Führung seiner Geschäfte einen aus 5 Mitgliedern bestehenden Ausschufs auf je 3 Geschäftsjahre.

Die Ausschufsmitglieder wählen unter sich einen für die ordnungsmäfsige Führung der Geschäfte verantwortlichen Vorsitzenden und einen Vertreter desselben.

Der Ausschufs ist berechtigt, für jedes etwa ausscheidende Mitglied durch Kooptation sich bis zur nächsten ordentlichen Versammlung zu ergänzen."

ad § 3.

Über die Frage, ob die Versuchs-Stationen an sich oder die Vorsteher dieser Anstalten *persönlich* die Vertretung im Verbande

resp. im Ausschusse zu übernehmen haben, entwickelt sich ein reger Meinungsaustausch, und wird beschlossen, diese Verhältnisse durch Aufnahme eines besonderen Paragraphen (§ 5) in die Statuten zu regeln.

Der vorliegende Paragraph wird nur insofern geändert, als auf Antrag von Prof. Märcker-*Halle* in dem ersten Absatz statt „Mitgliedern“ zur näheren Erläuterung „Vorstehern der dem Verbande angehörigen Anstalten“ gesetzt wird, und ferner auf Antrag von Prof. Fleischer-*Bremen* dem Schlufssatze die Worte hinzugefügt werden: „welche die Neuwahl vorzunehmen hat.“

Auf Antrag der Herren Prof. Fresenius-*Wiesbaden* und Märcker-*Halle* wird protokollarisch erklärt, dafs die Berufung eines Ausschufsmitgliedes während seiner Amtsdauer zur Leitung einer anderen dem Verbande angehörigen Anstalt nicht die Mandatsniederlegung für den Betreffenden zur Folge zu haben braucht.

(Pause von 30 Minuten.)

§ 4.

„Dem Ausschufs liegt ob, den Verband insbesondere auch nach aufsen zu vertreten, sowie alljährlich eine ordentliche Versammlung des Verbandes einzuberufen und die Verhandlungsgegenstände vorzubereiten.“

ad § 4.

Dieser Paragraph wird in vorstehender Fassung des Entwurfs mit folgendem Zusatz (Antrag Kühn-*Möckern*) angenommen.

„Die Tagesordnung ist mindestens vier Wochen zuvor zur Kenntnis der Mitglieder zu bringen.“

Es folgt die Beratung eines im Entwurfe nicht vorgesehenen Paragraphen, welcher die Vertretung der Versuchs-Anstalten im Verbande regeln soll.

In der bei Besprechung von § 3 über diesen Punkt eingeleiteten Diskussion (cfr. oben) hatte bereits Ök.-Rat Nobbe-*Niedertopfstedt* dem Wunsche verschiedener Centralvereine Ausdruck verliehen, es möchten Mitglieder der Kuratorien der Versuchs-Stationen als Vertreter dieser Anstalten in den Versammlungen zugelassen werden.

Hiergegen macht namentlich Prof. Kühn-*Möckern* gewichtige Bedenken geltend, welche bei sämtlichen Vertretern der Versuchs-Stationen lebhafte Zustimmung finden.

Die Debatte bewegt sich ferner um die Frage, wer den Vorsteher einer Versuchs-Station im Behinderungsfalle vertreten soll? An derselben beteiligen sich aufser den bisher Genannten die Herren Prof. v. d. Goltz-*Jena*, Dr. Halenke-*Speier*, Prof. Fresenius-*Wiesbaden*, Regierungsrat Stier-*Weimar*, Prof. Märcker-*Halle*, v. Bemberg-*Flamersheim*, Prof. Henneberg-*Göttingen*, Prof. Soxhlet-*München*, Dr. Müller-*Berlin*, Prof. Schultze-*Braunschweig*, Prof. Hellriegel-*Bernburg*, Prof. Kirchner-*Halle*, Prof. Emmerling-*Kiel*, Prof. Kreusler-*Poppelsdorf*.

Nach mancherlei Vorschlägen und Gegenvorschlägen findet folgende Fassung des § 5 (Antrag Fresenius-*Wiesbaden*) die Zustimmung der Versammlung.

§ 5.

„In den Versammlungen wird jede zum Verbande gehörende Anstalt durch ihren technischen Vorsteher oder, sofern mehrere gleichberechtigte Vorsteher vorhanden sind, durch einen von diesen aus ihrer Mitte zu wählenden Herrn vertreten. Im Verhinderungsfalle sind die Vorsteher berechtigt, sich durch einen wissenschaftlichen Beamten ihrer Anstalt vertreten zu lassen.

Die Eintrittsberechtigung der Anstalten wird durch die ordentliche Versammlung festgestellt."

Die folgenden Paragraphen gelangen unverändert[1]) nach dem Entwurf zur Annahme.

§ 6.

„Die ordentlichen Versammlungen des Verbandes finden thunlichst im Anschlufs an die Versammlungen Deutscher Naturforscher und Ärzte statt, womöglich am Sitze einer benachbarten Versuchs-Station im Deutschen Reiche.

Den Vorsitz in den Zusammenkünften des Verbandes führt der Vorsitzende des Ausschusses (§ 3)."

§ 7.

„Der Ausschufs ist ermächtigt, in besonderen Fällen auch aufserordentliche Versammlungen einzuberufen. Auf Antrag von mindestens 10 Mitgliedern ist derselbe zur Einberufung einer aufserordentlichen Versammlung verpflichtet."

1) Nur dafs durch Einschiebung von § 5 die Ziffern entsprechend geändert sind.

In § 8 wird hinter dem Worte „Versammlung“ eingeschoben: „mindestens vier Wochen zuvor“ und lautet derselbe hiernach:

§ 8.

„Dem Deutschen Landwirtschaftsrat werden Ort und Zeit, sowie die Tagesordnung der jedesmaligen Versammlung mindestens vier Wochen zuvor vom Ausschufs kundgethan mit der Anheimgabe, durch eine Delegation mit beratender Stimme sich vertreten zu lassen.“

§ 9 (unverändert):

„Der Ausschufs ist berechtigt, auch Sachverständige, welche dem Verbande nicht angehören, zur Teilnahme an den Versammlungen (mit beratender Stimme) einzuladen.“

ad § 9.

Prof. Märcker-*Halle* betont, dafs auch solche Vorsteher von Versuchs-Stationen, welche durch irgend einen Umstand am Beitritt zum Verbande verhindert sind, mit dieser Bestimmung gemeint seien, und findet die Zustimmung der Versammlung.

§ 10 lautet in dem Entwurfe:

„Nur einstimmig gefafste Beschlüsse der Anwesenden sind unbedingt bindend.

In rein wissenschaftlichen Fragen können bindende Beschlüsse selbstredend nicht gefafst werden.“

ad § 10.

Der erste Absatz erregt Bedenken, da man fürchtet, auf diese Weise überhaupt zu keinen Beschlüssen zu gelangen; es wird aber andererseits hervorgehoben, dafs eine derartige Bestimmung nach früheren Erfahrungen das unbedingt wünschenswerte einmütige Vorgehen zu fördern imstande ist. Für technisch analytische Fragen, bei welchen es sich nicht um persönliche Ansichten handeln kann, wird dies zugestanden, für geschäftliche Angelegenheiten wird eine Entscheidung durch Stimmenmehrheit für richtiger befunden.

Aus der Debatte, an welcher sich die Herren Prof. v. d. Goltz-*Jena,* Prof. Henneberg-*Göttingen,* Ök.-Rat Nobbe-*Niedertopfstedt,* Dr. Halenke-*Speier,* Prof. Märcker-*Halle,* Prof. Schultze-*Braunschweig,* v. Bemberg-*Flamersheim,* Prof. Fresenius-*Wiesbaden,* Prof. Kühn-*Möckern,* beteiligen, geht hiernach folgende Fassung hervor.

§ 10.

„In rein geschäftlichen Angelegenheiten des Verbandes entscheidet die Mehrheit der anwesenden Stimmberechtigten.

In technisch-analytischen Fragen sind nur einstimmig gefaſste Beschlüsse der Anwesenden bindend.

In rein wissenschaftlichen Fragen können bindende Beschlüsse nicht gefaſst werden.“

Es folgt der letzte Paragraph, welcher im Entwurfe lautet:

§ 11.

„Zur Deckung notwendiger Ausgaben wird von jeder beteiligten Versuchs-Station ein jährlicher Beitrag erhoben, dessen Höhe durch die ordentliche Versammlung alljährlich bestimmt wird. Den Ausschuſsmitgliedern werden die beim Besuch der Ausschuſssitzungen erwachsenden Kosten mit 12 *M* Tagegeldern und den baren Auslagen für die II. Eisenbahnklasse und sonstige Beförderungsmittel aus der Verbandskasse erstattet.“

Die unbestimmt gelassene Höhe des Beitrags hat in den Centralvereinen Befürchtungen wach gerufen, die man durch Einführung der Worte „jedoch 30 *M* nicht überschreiten darf“ hinter „alljährlich bestimmt wird“ zu beseitigen glaubt.

Das Recht der Ausschuſsmitglieder auf Bezug von Tagegeldern etc. wird nach kurzer Diskussion anerkannt, da sonst die Kassen der betreffenden Versuchs-Stationen über Gebühr belastet werden würden. Auf Antrag von Prof. Märcker-*Halle* wird jedoch noch in den Paragraphen hinter „erwachsenden Kosten“ eingeschaltet „sofern solche nicht im Anschluſs an eine Versammlung des Verbandes stattfinden“.

Der Antrag von Dr. Halenke-*Speier*, daſs *jeder einzelne* Vertreter einer Anstalt den festgesetzten Beitrag zu zahlen hat, wird angenommen und durch Aufnahme ins Protokoll für erledigt erachtet.

Der Vorsitzende verliest hierauf nochmals die revidierten Statuten im Zusammenhang. Es erhebt sich dagegen kein Widerspruch; die Statuten sind somit, unter Vorbehalt redaktioneller Änderungen durch den Vorsitzenden, angenommen. Einzelne Herren erklären jedoch, daſs sie vorläufig nur *persönlich* ihre Zustimmung erteilen können, während es zum offiziellen Beitritt der von ihnen vertretenen Versuchs-Stationen in den Verband der zuvorigen Einwilligung ihrer vorgesetzten Behörden oder Korporationen bedürfe.

Die Statuten besitzen in der beschlossenen Fassung folgenden Wortlaut:

Statuten des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche.

§ 1.

Zur Mitgliedschaft an dem „*Verbande landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche*" berechtigt ist jede vom Staate, von Provinzialbehörden oder landwirtschaftlichen Körperschaften, welche einem landwirtschaftlichen Centralverein angehören, im öffentlichen Interesse gegründete oder unterhaltene landwirtschaftliche Versuchs-Station innerhalb des Deutschen Reiches, mit Einschlufs der an Hochschulen bestehenden landwirtschaftlichen Versuchs-Anstalten.

§ 2.

Zweck des Verbandes ist die gemeinsame Förderung der Angelegenheiten und Aufgaben der Versuchs-Stationen auf wissenschaftlichem und praktischem Gebiete, insbesondere auch die Vereinbarung eines thunlichst einheitlichen Vorgehens in der Untersuchung, beziehungsweise der Kontrolle der Düngemittel, Futtermittel, Saatwaren und sonstigen landwirtschaftlich wichtigen Gegenstände.

Die Rechte und Obliegenheiten der den Versuchs-Stationen vorgesetzten Behörden oder Korporationen werden hierdurch nicht berührt.

§ 3.

Der Verband wählt zur Führung seiner Geschäfte einen aus 5 Vorstehern der dem Verbande angehörigen Anstalten bestehenden *Ausschufs* auf je 3 Geschäftsjahre.

Die Ausschufsmitglieder wählen unter sich einen für die ordnungsmäfsige Führung der Geschäfte verantwortlichen Vorsitzenden und einen Stellvertreter desselben.

Der Ausschufs ist berechtigt, für jedes etwa ausscheidende Mitglied durch Kooptation sich bis zur nächsten ordentlichen Versammlung, welche die Neuwahl vorzunehmen hat, zu ergänzen.

§ 4.

Dem Ausschufs liegt ob, den Verband insbesondere auch nach aufsen zu vertreten, sowie alljährlich eine ordentliche Versamm-

lung des Verbandes einzuberufen und die Verhandlungsgegenstände vorzubereiten. Die Tagesordnung ist mindestens vier Wochen zuvor zur Kenntnis der Mitglieder zu bringen.

§ 5.

In den Versammlungen wird jede zum Verbande gehörende Anstalt durch ihren technischen Vorsteher vertreten. Sofern mehrere gleichberechtigte Vorsteher vorhanden sind, wählen dieselben aus ihrer Mitte einen Vertreter. Im Verhinderungsfall sind die Vorsteher berechtigt, sich durch einen wissenschaftlichen Beamten ihrer Anstalt vertreten zu lassen.

Die Eintrittsberechtigung der Anstalten wird durch die ordentliche Versammlung festgestellt.

§ 6.

Die ordentlichen Versammlungen des Verbandes finden thunlichst im Anschlufs an die Versammlungen Deutscher Naturforscher und Ärzte statt, womöglich am Sitze einer benachbarten Versuchs-Station im Deutschen Reiche.

Den Vorsitz in den Zusammenkünften des Verbandes führt der Vorsitzende des Ausschusses (§ 3).

§ 7.

Der Ausschufs ist ermächtigt, in besonderen Fällen auch aufserordentliche Versammlungen einzuberufen. Auf Antrag von mindestens 10 Mitgliedern ist derselbe zur Einberufung einer aufserordentlichen Versammlung verpflichtet.

§ 8.

Dem Deutschen Landwirtschaftsrat werden Ort und Zeit, sowie die Tagesordnung der jedesmaligen Versammlung mindestens vier Wochen zuvor vom Ausschufs kundgethan mit der Anheimgabe, durch eine Delegation mit beratender Stimme sich vertreten zu lassen.

§ 9.

Der Ausschufs ist berechtigt, auch Sachverständige, welche dem Verbande nicht angehören, zur Teilnahme an den Versammlungen (mit beratender Stimme) einzuladen.

§ 10.

In rein geschäftlichen Angelegenheiten des Verbandes entscheidet die Mehrheit der anwesenden Stimmberechtigten.

In technisch-analytischen Fragen sind nur einstimmig von den Anwesenden gefaſste Beschlüsse bindend.

In rein wissenschaftlichen Fragen können bindende Beschlüsse nicht gefaſst werden.

§ 11.

Zur Deckung notwendiger Ausgaben wird von jeder dem Verbande angehörenden Anstalt ein jährlicher Beitrag erhoben, dessen Höhe durch die ordentliche Versammlung alljährlich bestimmt wird, jedoch 30 ℳ nicht überschreiten darf. Den Ausschuſsmitgliedern werden die beim Besuch der Ausschuſssitzungen, sofern solche nicht im Anschluſs an eine Versammlung des Verbandes stattfinden — erwachsenden Kosten mit 12 ℳ Tagegeldern und den baren Auslagen für die II. Eisenbahnklasse und sonstige Beförderungsmittel aus der Verbandskasse erstattet.

Dr. F. Bente-*Ebstorf.*
Prof. Dr. Th. Dietrich-*Marburg.*
Dr. B. Dietzell-*Augsburg.*
Prof. Dr. A. Emmerling-*Kiel.*
Prof. Dr. M. Fleischer-*Bremen.*
Prof. Dr. H. Fresenius-*Wiesbaden.*
Prof. Dr. Frhr. v. d. Goltz-*Jena.*
Dr. Halenke-*Speier.*
Prof. Dr. R. Heinrich-*Rostock.*
Prof. Dr. H. Hellriegel-*Bernburg.*
Prof. Dr. W. Henneberg-*Göttingen.*
Prof. Dr. L. Just-*Karlsruhe.*
Prof. Dr. Kirchner-*Halle a. S.*
Dr. G. Klien-*Königsberg i. Pr.*
Prof. Dr. M. Kreusler-*Poppelsdorf.*
Prof. Dr. G. Kühn-*Möckern.*
Dr. G. Liebscher-*Jena.*
Prof. Dr. M. Märcker-*Halle a. S.*
Dr. C. Müller-*Hildesheim.*
Prof. Dr. F. Nobbe-*Tharand.*
Dr. Th. Pfeiffer-*Göttingen.*
Prof. Dr. Hugo Schultze-*Braunschweig.*
Prof. Dr. F. Soxhlet-*München.*
Dr. A. Stutzer-*Bonn.*
Prof. Dr. R. Ulbricht-*Dahme.*
Prof. Dr. P. Wagner-*Darmstadt.*

Auf Antrag von Dr. Halenke-*Speier* werden die Mitglieder des provisorischen Ausschusses gebeten, die Geschäfte bis zur ersten ordentlichen Versammlung fortzuführen. Die betreffenden Herren erklären sich hierzu bereit.

Da die Entscheidung über die Eintrittsberechtigung der im Deutschen Reiche bestehenden Versuchs-Anstalten in den Verband Schwierigkeiten bereitet, so beantragt v. Bemberg-*Flamersheim* keine speziellen Einladungen zum Beitritt, sondern nur kurze Berichte über die beschlossenen Statuten, sowie über die Konstituierung des Verbandes im allgemeinen in öffentlichen Blättern zu

erlassen, und daraufhin Anmeldungen abzuwarten. Dieser Antrag wird zum Beschluss erhoben.

Die Veröffentlichung des vorliegenden Protokolls samt den Statuten hat in den „*Landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen*“ zu erfolgen.

Da die nächste Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in *Cöln* stattfindet, so wird auf Vorschlag von Prof. Fresenius-*Wiesbaden* als Ort der nächsten ordentlichen Versammlung *Bonn* gewählt.

Wegen vorgerückter Stunde werden die weiteren Gegenstände von der heutigen Tagesordnung abgesetzt. Auf Antrag von Prof. Henneberg-*Göttingen* werden die betreffenden Referenten Prof. Fleischer-*Bremen*, Dr. Stützer-*Bonn* und Dr. Müller-*Hildesheim* gebeten in der nächsten ordentlichen Versammlung zur Besprechung über

a) Untersuchung der Thomasphosphate,
b) Bestimmung des Gesamtstickstoffs in salpetersäurehaltigen Düngemitteln,

in gemeinschaftlichen Referaten *bestimmte* Vorschläge zu machen.

Dr. Müller-*Hildesheim* beantragt Zuziehung der Herren Prof. Märcker-*Halle* und Prof. Wagner-*Darmstadt* in diese Kommission.

Auf Anregung von Dr. Halenke-*Speier* wird beschlossen, die Frage über die Fettbestimmungsmethoden in gleicher Weise derselben Kommission, unter Zuziehung von Prof. Schultze-*Braunschweig*, zu überweisen. Sämtliche Herren erklären sich zum Eintritt in die betreffenden Kommissionen bereit.

Prof. Henneberg-*Göttingen* glaubt, dafs für eine erspriefsliche Thätigkeit der gewählten Kommissionen eine *sofortige* Verständigung der Mitglieder über die geschäftliche Behandlung des Arbeitsmaterials nötig sei und stellt anheim einen diesbezüglichen Beschlufs in das Protokoll aufnehmen zu lassen. Die Anwesenden stimmen dem zu.

Hierauf schliefst der Vorsitzende die Versammlung um 4½ Uhr.

Zur Beglaubigung

Dr. F. Bente. Dr. Th. Pfeiffer.

Die Absorptionsverbindungen und das Absorptionsvermögen der Ackererde.

(Dritte Abhandlung.)

Von

Prof. J. M. VAN BEMMELEN.

Einleitung.

Vor einigen Jahren gab ich in zwei Abhandlungen über das Absorptionsvermögen der Ackererden in dieser Zeitschrift[1]) als allgemeinen Schlufs meiner Untersuchungen an, dafs die Erscheinung der Absorption sowohl von Ackererde, als auch von mit Salzsäure extrahierter Ackererde, aus Lösungen der Alkalisalze und alkalischen Erdsalze sich zurückbringen liefsen auf:

Chemische Substitution in zeolithischen Silikaten. Bindung freier Basen, oder von Basen aus Salzen mit schwachen Säuren (CO_2, P_2O_5, B_2O_3), durch die hydratische Kieselsäure.

Am Schlusse meiner Abhandlung erwähnte ich eine neue Erscheinung. Die hydratische Kieselsäure (eingetrocknete oder frische Gallerte), welche in Wasser viele Molekeln Wasser gebunden hält, vermag aus Lösungen von Chlorkalium, und von Salzsäure kleine Mengen des Salzes oder der Säure zu binden. Diese Art Bindung entfernt sich noch weiter von den gewöhnlichen (normalen) chemischen Verbindungen, als die oben erwähnte Verbindung von hydratischer Kieselsäure mit Basen. Ich sprach darum damals meine Absicht aus, diese Erscheinung näher zu untersuchen; sie schien mir besonders geeignet, mehr Licht zu verbreiten auf eine noch immer auftauchende Streitfrage, welche auf diese Weise formuliert wurde:

---

1) Landw. Vers.-Stat. Bd. XXI. 135 ff. und Bd. XXIII. 265 ff.

Existiert neben der Absorption durch chemische Auswechslung eine Absorption durch *sogenannte* physikalische oder mechanische Anziehung?

Die Untersuchungen, welche ich seitdem veröffentlicht habe[1]) über die Hydrate von SiO_2, SnO_2, MnO_2, und über die Verbindungen dieser Hydrate mit einigen Säuren, Basen und Salzen,[2]) — die neuen Versuche, die ich später angestellt habe, — und das, was durch andere Beobachter seitdem veröffentlicht ist — erlauben mir die Erscheinung der Absorption durch Ackererde von einem viel allgemeineren Gesichtspunkte zu betrachten.

Erster Abschnitt. Die Absorptionsverbindungen der Colloide.

§ 1. Die Eigenschaften der Colloide. Absorptionsverbindungen.

In der ersten Stelle mufs ich hervorheben, dafs die Feinerde, welche hauptsächlich die Absorptionserscheinungen hervorbringt, aus amorphen Substanzen besteht, von welchen die meisten colloidaler Natur sind. Die Thonteilchen, welche bei der Schlämmung in Wasser am längsten suspendiert bleiben, sind ganz amorph. Unter den rascher sich senkenden befinden sich oft solche, die ein krystallinisches Aussehen haben.[3]) Die ersteren haben das Vermögen unter dem Einflufs von kleinen Mengen Säuren, oder Basen, oder Salzen[4]) sich zusammen zu ballen, in Flocken zu koagulieren. Besonders die Colloide, welche durch Dialyse in Lösung erhalten werden, scheiden sich als eine Gallerte oder in Flocken ab, durch Zumischung einer geringen Menge von vielen löslichen Säuren, Basen, Salzen. Einige können nach Ausspülung wieder in Lösung treten, und die Reaktion kann beliebig wiederholt werden. Andere

---

1) Archives Neerlandaises, Vol. 15. p. 321—345. — Ein Auszug Ber. d. d. Ch. G., Bd. 13, S. 1466

2) J. f. prakt. Ch. 1881, Bd. 23, S. 324—349 und 379—495.

3) Schlösing, C. R. 78 p. 1438 (1874) und C. R. 79 p. 376 et 473.

4) Dieses Vermögen besitzen eine grofse Menge amorpher ganz feinverteilter Stoffe. Soviel ich weifs, ist dies zum erstenmal beschrieben von Scheerer (P. A. 1851) für Kieselpulver in Pochwasser, später von vielen anderen, namentlich Adolf Mayer: Wollny's Forschungen a. d. Geb. d. Agric. Physik, Bd. II. S. 251. Schon in 1853 und 1856 benutzte ich eine verdünnte Säure um Humussäuren oder geschlämmten Thon, und eine verdünnte Lösung von Chlorammonium, um Erden, die mit Wasser behandelt wurden, zur Senkung zu bringen.

werden bei der Praecipitation unlöslich, indem sie bleibende molekulare Änderungen erleiden.

Eine zweite Eigenschaft der Colloide ist, dafs sie nicht allein mit Wasser, sondern auch mit anderen Flüssigkeiten eine Gallerte bilden können. In der Kieselsäure-Gallerte hat GRAHAM[1]) durch wiederholte Behandlung mit Alkohol, resp. mit Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Glycerin, das Wasser ganz oder fast ganz ersetzt. So konnte er z. B. aus Kieselsäure-Gallerte mit 8 bis 10 pCt. SiO_2, welche er den Hydrogel der Kieselsäure nannte, einen Alkoholgel bereiten in fast unverändertem Volum; und rückwärts aus diesem Alkoholgel wieder einen Hydrogel. Der Glycerinogel enthielt 8,9 pCt. SiO_2, 87,4 pCt. Glycerin, und nur 3,8 pCt. H_2O.

In diesen *Gels* ist keine *gewöhnliche* chemische Verbindung annehmbar. Wenn das Colloid aus einer Lösung als ein Gel abgeschieden wird, so befindet es sich noch in einem halb flüssigen Zustande, der mit vielen Substanzen im Tier- oder Pflanzen-Organismus übereinkommt, und enthält dasselbe sehr viel Wasser oder andere Flüssigkeit. Die Gels trocknen dann auch äufserst langsam ein. Ist der Gel eben trocken geworden, dann enthält er noch viel Wasser (oder von einer anderen Flüssigkeit). Jedoch sowohl in diesem Stadium, als auch wenn er in einem trockenen Raum soviel als möglich Wasser abgegeben hat (bei einer bestimmten Temperatur), entspricht seine Zusammensetzung als Hydrat nicht einer wahren chemischen Formel. Dies ist auch der Fall, wenn er bei 100° in einem Strome trockener Luft getrocknet ist. Die Verbindung mit Wasser ist eine unbestimmte oder besser gesagt eine inkonstante. Die Substanz stellt sich in allen diesen Fällen in Gleichgewicht mit dem Wasserdampf über derselben; dieses Gleichgewicht ist abhängig von Druck und Temperatur. So fand ich für die Gels der Kieselsäure, Zinnsäure, Alaunerde, des Eisenoxyds:

	Hydrogel von SiO_2	Hydrogel von SnO_2	Hydrogel von Al_2O_3	Hydrogel von Fe_2O_3
Soeben trocken geworden (± 15°)	± 4,4 H_2O	± 3,0 H_2O	5—6 H_2O	> 6 . H_2O
An der Luft verblieben (± 15°) .	1,5 „	2,6 „	± 4,4 „	±5-4 „
Im trockenen Raum (± 15°) . .	0,5 „	1,0 „	2,6 „	1,6 „
Bei 100°	0,2 „	1,0 „ nach läng. Zeit abnehm. bis 0,6 H_2O	2,3 „	1,2 „ abnehm. bis ± 1,0

1) Ann. de Ch. et de Phys. 1864. Vol. 3. p. 121.

Im allgemeinen, je mehr Wasser ein Hydrogel aufgenommen hat, desto schwächer ist dieses Wasser gebunden; umgekehrt, wenn der Hydrogel zersetzt wird, bietet er der Zersetzung gröfseren Widerstand entgegen, je nachdem mehr Wasser ausgeschieden ist. Bisweilen tritt dabei ein chemisches Hydrat auf, das innerhalb gewisser Grenze von Temperatur konstant bleibt, und einer atomistischen Zusammensetzung entspricht. Der Hydrogel ist in ein gewöhnliches Hydrat übergegangen.

Eine dritte Eigenschaft der Gels ist ferner, dafs, wenn sie aus einer Lösung sich abgeschieden haben, sie gewisse Mengen von anderen Stoffen binden, welche sich mit in Lösung befanden, und dafs ebenso, wenn sie rein abgeschieden sind, und nachher mit einer Lösung von anderen Substanzen geschüttelt werden, sie davon einen Teil an sich ziehen.

Man könnte diese Bindung als aufserhalb des Gebietes der Chemie gehörig betrachten, und den Erscheinungen der Adhäsion zuzählen, wenn nicht:

1. solche Verbindungen stattfinden zwischen Substanzen, die sich auch zu normalen chemischen Verbindungen vereinigen können — z. B. Kieselsäure und Kali.

2. Chemische Substitutionen dabei auftreten.

Aufserdem spielen diese Bindungen bei den Absorptionserscheinungen der Ackererde eine Hauptrolle, und zwingen also zum näheren Studium. Ich werde solche Verbindungen in der Folge stets „Absorptions-Verbindungen“ nennen.

Wenn die Gallerte (der Gel), die aus einer Lösung etwa durch eine Säure, Base oder ein Salz zur Abscheidung gebracht ist, ausgeprefst wird, und dadurch mechanisch von einer grofsen, am lockersten anhangenden Wassermasse befreit wird, dann wird man im allgemeinen den Gel reicher an den übrigen im Wasser gelösten Substanzen finden, als das abgeschiedene Wasser. Der Gel hat, als ob er ein pflanzenartiges oder tierisches Protoplasma wäre, die Eigenschaft, gewisse Substanzen (nicht alle, und nicht alle im gleichen Mafse) zurückzuhalten. So fand ich in dem Gel von SnO_2 (Metazinnsäure), der aus einer verdünnten Kalilösung abgeschieden war, das abfiltrierte Wasser fast frei von Kali; der Gel hatte das Kali absorbiert. Walter Crum [1])

1) Ann. Ch. u. Pharm. 1854, B. 89, S. 156.

hat, wie ich später entdeckte, dasselbe beim Gel von Al_2O_3 beobachtet, den er durch eine kleine Menge von Schwefelsäure zur Gewinnung brachte.

Die Bindung ist verhältnismäfsig schwach, jedoch stark genug, um erst durch oft erneuertes Wasser (bei der Dialyse), oder durch langes Ausspülen die gebundenen Substanzen aus dem Gel entfernen zu können. Das Wasser des Gels enthält die gebundenen Substanzen (Säuren, Basen, Salze etc.). Beide, Molekeln Wasser und Molekeln Säure u. s. w., werden stärker festgehalten, als die Anziehung der übrigen anwesenden Wassermasse auf dieselbe beträgt.

Wenn der trockene Hydrogel mit einer Lösung von Säuren, Basen, Salzen u. s. w. behandelt wird, kommt diese stärkere Anziehung am deutlichsten zum Vorschein. Wasser und gelöste Substanzen werden bis zu einem gewissen Betrage aufgenommen.[1]) Auch andere Flüssigkeiten und Gase können durch den lufttrockenen Hydrogel in unbestimmten (inkonstanten) Verhältnissen aufgenommen werden. Unbestimmt nenne ich sie, insoweit keine einfache konstante Zahlenverhältnisse obwalten, wie bei gewöhnlichen (normalen) chemischen Verbindungen, welche sich nach einfachen und konstanten Zahlenverhältnissen bilden und zersetzen.

Die oben behandelten Absorptionsverbindungen der Gels (im allgemeinen der Colloide) sind wohl den Verbindungen verwandt zwischen Pflanzenfasern oder Tierfasern und Farbstoffen, insoweit dabei die *chemische* Zusammensetzung und Natur der Farbstoffe und der Fasern eine Rolle spielt. Von den Farbstoffen sagt O. Witt: „Für die Bildung eines wirklichen Farbstoffes, eines Körpers, welcher die Eigenschaft des Färbens zeigt, ist der Eintritt eines Radikals nötig, welches dem Körper entweder einen sauren, oder einen basischen Charakter verleiht.“[2]) Von den Verbindungen der Farbstoffe mit Fasern sagt R. Nietzki: „Diese Eigenschaft des Anfärbens hängt wahrscheinlich wieder mit einer teils sauren, teils basischen Eigenschaft der tierischen Faser zusammen; gewisse Thatsachen sprechen dafür, dafs die Verbindungen der Farbstoffe mit der Faser

---

1) Diese Erscheinung ist schon in 1868 durch Warington und durch Reichardt beobachtet beim sogenannten Hydrat des Eisenoxydes und der Alaunerde; ferner für Lösungen von Alkalisalze, und für kohlensaures Gas durch Scheermesser. (Jahr.-Ber. Agrikult.-Chemie 1870—72, S. 82.)

2) O. Witt, Berichte d. d. Ch. G., 9, S. 522.

nichts anderes sind als salzartige Verbindungen."[1]) Oft werden gelöste Salze von Farbbasen, wie auch Mineralsalze, durch Faser zersetzt.

Dafs Papierfaser auf verschiedenen gelösten organischen und anorganischen Substanzen ungleiche Anziehungen ausübt, ist schon oft beobachtet (Alex. Müller, Schönbein, Fleischer und Kretschmar, König). Goppelsroeder hat darauf seine Methode der Kapillaranalyse gegründet;[2]) es ist jedoch die Frage, ob diese Wirkungen als reine Kapillarerscheinungen aufzufassen sind.

Das Wesen der Absorptionsverbindungen, der Mechanismus bei ihrer Bildung und Zersetzung, ihre Zusammensetzung, sie sind zu wenig bekannt, dafs es jetzt lohnend sein würde, die Absorptionen aus Lösungen durch Colloide hervorgebracht, mit Erscheinungen der Kapillarität und der reinen Oberflächenwirkungen zu vergleichen und in Zusammenhang zu bringen. Der Versuch genügt vorderhand, um die Absorptionsverbindungen der Hydrogels oder Colloide unter einen gemeinschaftlichen Gesichtspunkt zu bringen.

§ 2. Die Absorptionsverbindungen der Hydrogels von SiO_2, SnO_2, MnO_2 und anderen Colloiden.

Ich habe solchen Absorptionsverbindungen nachgeforscht für die Hydrogels von SiO_2, SnO_2 (der sogen. Zinn- und Metazinnsäure), MnO_2,[3]) und später noch einige Beobachtungen gemacht in dieser Hinsicht über die Hydrogels von BeO, Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3. Die wichtigsten Resultate stelle ich hier kurz gefafst zusammen.

a) Hydrogel von SiO_2.

(*Säuren, Alkal. Basen,*[4]) *Alk. Salze mit starken Säuren.*) Er bindet KOH, $NaOH$, $Ca(OH)_2$, u. s. w. — Chlorur, Sulphat, Nitrat von K oder Na, — HCl, H_2SO_4, HNO_3 — aus wässeriger Lösung.

Die Eigentümlichkeit tritt dabei hervor, dafs innerhalb gewissen Grenzen der Konzentration aus diesen Lösungen soviel gebunden wird, als dem im Gel gebundenen Wasser und der Konzentration an-

---

1) R. Nietzki, Organische Farbstoffe. Breslau 1886. Separatabdruck aus Ladenburgs Handwörterbuch der Chemie. Siehe S. 2, 3 u. 4.

2) Romens Journal, 1887, 2, Nr. 1.

3) J. f. pr. Ch. N. F. XXIII, S. 324 u. 379.

4) Unter: Alkalische Basen: verstehe ich hier, wie im folgenden immer die Hydrate der Alkalien und der Alkalischen Erden.

nähernd entspricht — mit anderen Worten: dafs das letztgenannte Wasser die gelöste Substanz mit dem Lösungswasser teilt.[1])

Wenn also im trocknen Raum getrockneter Hydrogel von SiO_2 mit obengenannten Lösungen geschüttelt wird, dann mufs er in den Lösungen scheinbar keine Änderungen hervorbringen. Denn *dieser* Hydrogel modifiziert sich beim Trockenwerden im trockenen Raum noch nicht, und nimmt wieder soviel Wasser auf, als er besafs, da er eben aus dem Zustande von feuchter Gallerte zu (beim Anfühlen) trockenem Pulver geworden ist.

Wird er, im trockenen Raum oder bei 100° getrocknet, in Wasser gebracht, so nimmt er dieselbe Menge Wasser wieder auf, und wird das Wasservolum entsprechend vermindert.[2]) Wird er in eine K_2SO_4 Lösung von obiger Stärke gebracht, dann bindet er ebensoviel Salzlösung (Wasser und Salz), und die Stärke der Lösung bleibt annähernd dieselbe. *Scheinbar* hat also keine Absorption stattgefunden.

Alkalisalze mit schwachen Säuren. Die Einwirkung des Hydrogels von SiO_2 auf Lösungen von K_2CO_3, Na_2HPO_4, auf $CaCO_3$ in Wasser suspendiert, und auf ein Gemisch von KCl aq und $CaCO_3$

---

1) Zum Beispiel: I. 10 *g* Hydrogel von SiO_2, von der Zusammensetzung $SiO_2 . 4,2\,H_2O$ wurden bis zum Gleichgewichtszustande geschüttelt mit 100 *ccm* einer Lösung von 20 *Äq.* HCl (auch HNO_3, H_2SO_4, KCl, KNO_3, K_2SO_4). — Absorbiert wurden aus diesen Lösungen zwischen 0,8 bis 1,1 *Äq.* der gelösten Substanz. Diese Absorption entspricht dem Falle, als ob die Lösung mit 4,2 bis 5,8 *ccm* Wasser verdünnt worden wäre. Da nun die Menge Gelwasser in 10 *g* Hydrogel von SiO_2 ungefähr 5 *ccm* beträgt, so ist die Annahme annähernd richtig, dafs das Gelwasser die gelöste Substanz mit dem Lösungswasser geteilt hat. II. 10 *g* Hydrogel von SiO_2 mit 100 *ccm* derselben Lösungen geschüttelt, welche 50 *Äq.* der genannten Substanzen enthielten, also $2^1/_2$mal konzentrierter waren, zeigten noch ungefähr $2^1/_2$mal stärkere Absorptionen, nämlich von 2,1 — 2,5 *Äq.* III. 10 *g* Hydrogel von SiO_2 werden geschüttelt mit 100 *ccm* derselben Lösungen, die 5mal konzentrierter waren, also 100 *Äq.* gelöst enthielten. Die Absorption betrug 4 — 4,5 *Äq.* Die mit der Konzentration auch gleichmäfsig zunehmende Absorption ist bis hierher noch wenig geändert. Für stärkere Konzentrationen werden die Verhältnisse weniger einfach sein, worüber unten mehr.

Bei diesen wie bei allen folgenden Versuchen bedeutet 1 *Molek.* das Molekulargewicht in Milligrammen, Z. B.: 36,5 *mg* HCl, 56 *mg* Kalk u. s. w. 1 *Äq.* bedeutet das Äquivalentgew. in Milligrammen, auf die Valenz des Wasserstoffs (resp. der Alkalimetalle) bezogen; also: 1 *Äq.* CaO = 28 *mg*, 1 *Äq.* K_2SO_4 = 87,13 *mg*.

2) Durch einen besonderen Versuch bewiesen. Siehe J. f. pr. Ch., 23, S. 328 u. 329.

habe ich schon früher erläutert (in d. J. XXIII., S. 279—294.) Die Kieselsäure entzieht eine gewisse Menge KOH, NaOH, oder Ca $(OH)^2$ sowie von den Salzen, so dafs eine äquivalente Menge Bicarbonat oder primärer Phosphate sich bildet. Die Absorption des ganzen Salzes war zu gering, um damals bei meinen Versuchen hervorzutreten, weil die Lösungen dazu zu verdünnt waren. Nur beim Phosphat trat diese Absorption ans Licht.[1]) Die Wirkung zwischem kohlensaurem Kalk, Chlorkaliumlösung, und Kieselsäure mufs man sich vorstellen wie folgt: Erst wird Kalk aus dem Karbonat absorbiert, und lösliches Calciumhydrokarbonat gebildet. Diese setzt sich teilweise um mit dem KCl. Aus dem Kaliumkarbonat wird K_2O gegen den gebundenen CaO ausgewechselt, so dafs K_2O absorbiert wird. Gebunden werden also gewisse Mengen K_2O, CaO, [oder besser KOH und $Ca(OH^2)$]; in Lösung kommen entsprechende Mengen $CaCl_2$ und $CaH_2(CO_3)_2$. Auch wird etwas KCl absorbiert.[2]) Man kann die Sache auch so vorstellen, dafs erst eine kleine Menge $CaCO_3$ (ungelöst) sich mit KCl in Lösung umsetzt (weil kohlensaurer Kalk etwas löslicher ist in Chlorkalium-

---

1) Bei einem Versuch mit 20 *g* Hydrogel von SiO_2 (Zusammensetzung: $SiO_2 . 4{,}2\,H_2O$) wurde aus 200 *ccm* Lösung (10 *Mol.* Na_2HPO_4 enthaltend) absorbiert:

1,2 *Mol.* Na_2O
0,2 *Mol.* P_2O_5

Also waren nicht allein 0,8 *Mol.* Na_2O gebunden, aber auch 0,4 *Mol.* Na_2HPO_4 (= 0,2 *Mol.* $P_2O_5 . 2\,[Na_2O] . H_2O$).

2) Das ergab sich z. B. aus folgenden Versuchen:

20 *g* Hydrogel (SiO_2 . 4,2 H_2O) geschüttelt mit 200 *ccm*, enthaltend 40 *Mol.* KCl, und mit 2 *g* $CaCO_3$ — Absorbiert 1,9 *Mol.* KOH, 1,4 *Mol.* KCl

In Lösung waren $CaCl_2$ und Calciumhydrocarbonat.

Die Absorption des Chlorkaliums beträgt *annähernd* so viel, wie wenn das Gelwasser der Kieselsäure das Salz mit dem Lösungswasser teilt. Man hat:

$$\frac{40 - 1{,}64}{200}(200 + x) = 40$$
$$x = 8{,}5^5$$

Also sind $8{,}5^5$ *ccm* Wasser nötig, um eine Verdünnung der Lösung zu erreichen, die der Absorption von 1,64 *Mol.* KCl entspricht. Nun enthält der Gel:

$\frac{20}{135^6} \times 4 \times 18 = 10{,}6$ *g* lose gebundenes Wasser = ungefähr 10,6 *ccm.*

Dafs die Menge absorbiertes KCl etwas weniger beträgt als sich berechnen liefse, wenn das Gelwasser mit dem Lösungswasser das Salz teilt (siehe oben), ist daraus zu erklären, dafs der Gel auch Kali und Kalk daneben absorbiert hält.

Lösung als in Wasser) und so von Anfang an eine Spur K_2CO_3 in Lösung ist.

Der Hydrogel von SiO_2 hat also wohl ein stärkeres Absorptionsvermögen für alkal. Basen (NaOH, KOH, $Ca(OH)^2$ u. s. w.) als für Säuren und für Salze, aber doch von derselben Art.

Er ist fähig, chemische Zersetzungen zu bewirken, derart dafs er aus Lösungen von Salzen mit schwachen Säuren, in welchen man einzelne Molekeln dissociiert annehmen darf, deren Base anzieht und bindet; infolge dessen kann eine neue Menge dissociiert werden, und das geht so weit, bis ein Gleichgewicht bei der herrschenden Temperatur eingetreten ist zwischen dem Absorptions- und Bindungsvermögen des Colloids, und der Rückwirkung der Säure und des Wassers. Auch daraus ergiebt sich, dafs das Absorptionsvermögen abnimmt, nachdem eine gröfsere Menge absorbiert ist.

Wie ich sagte, werden freie Basen der Alkalien und alkal. Erden am stärksten gebunden, unter übrigens gleichen Umständen. Z. B. 100 *Mol.* Hydrogel von SiO_2 absorbierten aus 66 *ccm* Wasser, welche 5 und 10 *Mol.* KOH gelöst enthielten, fast die ganze Menge KOH, aber bei zunehmenden Mengen KOH (16—72 *Mol.*

In einem zweiten Versuch war der Gel bei 100° getrocknet, und enthielt also nicht mehr als 0,2 H_2O. Absorbiert wurde (entsprechend der Analyse der Lösung nach dem Versuche):

2,1 *Mol.* KOH
0,0 *Mol.* KCl.

Wie oben erklärt ist, konnte in diesem Versuche keine Absorption von KCl konstatiert werden aus der Analyse der Lösung, obgleich sie stattfand. Die Lösung mufs dagegen etwas stärker an Chlor geworden sein, wie auch der Versuch ausweist. Die Lösung enthielt nach dem Versuch:

	37,9 *Äq.* K	40,1 *Äq.* Cl
	3,6 *Äq.* Ca	2,6 *Äq.* CO_2
Summa	41,5 *Äq.* Base	42,7 *Äq.* Säure.

Mehr Säure als Base ... 1,2 *Äq.*

und die Zusammensetzung kann vorgestellt werden wie folgt:

37,9 *Äq.* KCl
2,2 *Äq.* $CaCl_2$
1,4 *Äq.* CaO } also fast ganz
2,6 *Äq.* CO_2 } Bikarbonat

Die gebundene Menge Kali beträgt 40 — 37,9 = 2,1 *Äq.*, also so viel wie das gebildete $CaCl_2$ (2,2 *Äq.*).

NB. 1 *Äq.* K = 39,1 *mg* — 1 *Äq.* Ca = 20 *mg* — 1 *Äq.* CO_2 = 22 *mg* u. s. w.

KOH in 66 *ccm*) wird die Erscheinung komplizierter. Nach 1 bis 2 Stunden Schütteln fand ich in vielen Versuchen das Verhältnis von SiO_2 und K_2O in der Lösung wie 1,2—1,3 *Mol.* auf 1,0 *Mol.*, und in dem ungelöst bleibenden Anteile des Hydrogels zunehmende Mengen KOH absorbiert, nämlich 1 *Mol.* KOH auf 8—3 *Mol.* SiO_2.

Überdies ist dieser Zustand ein labiler. Indem einerseits Hydrogel sich löst, entzieht der noch ungelöste Hydrogel Kali an der Lösung. Ein zeitweiliger Gleichgewichtszustand bildet sich zwischen Lösung und Hydrogel. Beim fortgesetzten Schütteln (12 Stunden) hatte schliefslich 1 *Mol.* KOH (in 1 *ccm* Wasser gelöst) ungefähr 1 *Mol.* SiO_2 in Lösung gebracht. Diese Zahl ist eine zufällige, denn sie ist abhängig von Konzentration und Temperatur.

Kalk wird seiner geringen Löslichkeit in Wasser wegen noch stärker absorbiert als Kali. Ich habe diese Bindung schon früher angeführt. Seitdem hat auch Landrin sie bestimmt.[1] Er fand als Grenzwert ein Verhältnis von 4 CaO auf 3 SiO_2 in wässeriger Kalklösung. (Über Grenzwerte siehe unten § 6.) Aller hydraulischer Kalk scheint Kieselsäure zu enthalten, die im Stande ist Kalk zu absorbieren.

Bei diesen Absorptionen sind chemische Substitutionen zu erhalten. Hat z. B. der Hydrogel Kalk absorbiert, so wird er aus einer Lösung eines Kali- oder Natronsalzes einen Teil seines Kalkes gegen Kali auswechseln — und umgekehrt.

Diese Absorptionsverbindungen des Hydrogels von SiO_2 mit Alkalien in inkonstanten Verhältnissen können unter günstigen Umständen in gewöhnlichen chemischen Verbindungen übergehen. Wird die Absorptionsverbindung unter genügendem Kalizusatz in Wasser gelöst, und dann eingedampft oder mit Alkohol versetzt, dann scheidet sich die chemische Verbindung *krystallinisch* ab:

$$SiO_2 . Na_2O . 3\,H_2O$$

Bei Wiederauflösung in Wasser und Verdünnung zersetzt sich das Salz, und man mufs sich vorstellen, dafs labile und variable Molen-Komplexe von SiO_2, NaOH und H_2O Molekeln entstehen, — wie sich dies auch aus der Bildungswärme und Zersetzungswärme des Natrium- oder Kaliumsilikats ergiebt, welche abhängig ist von der Masse des Alkali's gegenüber der Kieselsäure. Wird

---

1) C. R. 1882. — Vol. 96, p. 841.

die Kieselsäure aus der Lösung durch eine stärkere Säure wieder ausgeschieden, dann kommt sie auch wieder im colloidalen Zustande hervor.

Inwiefern die gelatinösen abgeschiedenen Verbindungen von Kieselsäure mit anderen Colloiden, z. B. mit Alaunerde (mit einer Lösung von kieselsaurem Alkali und von Aluminiumchlorur) eine unbestimmte Zusammensetzung haben, ist noch nicht genügend untersucht. Ich erwarte, dafs die Zusammensetzung sehr variieren kann, je nachdem die Konzentrationen, das Verhältnis der Massen und die Temperatur verschieden sind.

b) Absorptionsvermögen von anderen (anorganischen) Hydrogels.

Wenn das Absorptionsvermögen der Hydrogels immer annähernd proportional war ihrem Gelwasser und der Lösungskonzentration, dann wäre die Erscheinung wenig hervortretend. Jedoch fand ich Hydrogels die viel stärker absorbieren wie die Kieselsäure. Einzelne Zahlen aus vielen mögen das beweisen:

100 *Mol.* des Hydrogels absorbieren aus 40 *ccm* Lösung, enthaltend 20 *Äq.* der Säure oder des Salzes, die folgenden Mengen:

Zusammensetzung des Hydrogel's nachdem es eben trocken geworden war	Hydrogel von Metazinnsäure $SnO_2 . 2,3 H_2O$	Hydrogel von Zinnsäure $SnO_2 . 3,2 H_2O$	Rotes Colloid von MnO_2 $MnO_2 . 2,1 H_2O$[1])
Salzsäure	12,1 *Äq.*		
Salpetersäure	8,3 „		
Schwefelsäure	15,0 „	16,0 *Äq.*	7,9 *Äq.*
Chlorkalium	1,8 „	2,1* „	3,0 „
Kaliumnitrat	1,6 „		3,5 „
Kaliumsulfat	2,4 „	4,8** „	9,65* „
		* aus der dreifachen Menge Flüssigkeit ** aus der doppelten Menge Flüssigkeit	* aus der fünffachen Menge Flüssigkeit

Die Absorptionen von KNO_3 und KCl bei Metazinnsäure ausgenommen, wird bei diesen Verhältnissen durch die Hydrogels viel mehr Säure und Salz absorbiert, als dem Gelwasser entspricht

1) Das rote Colloid von MnO_2 war bereitet nach der Methode von Fremy. (Compt. Rendus, 1876, 82, p. 475 u. 1231.)

(mit anderen Worten: mehr als wenn das lose gebundene Gelwasser die gelöste Substanz mit dem Lösungswasser teilte).

Zum Beweise lasse ich eine Berechnung folgen:

100 *Mol.* Metazinnsäure enthalten 100 × 1,5 *Mol.* × 18 *mg* lose gebundenes Wasser, das im trockenen Raum fortgeht[1] . = 2,7 *g* H_2O

oder Wasser im ganzen 100 × 2,3 × 18 *mg* . . . . = 4,1 *g* H_2O

100 *Mol.* haben aus 40 *ccm* mit 20 *Äq.* K_2SO_4 absorbiert 2 . 4 *Äq.* Um diese Verdünnung zu bewirken wären nötig[2] . . . . . . 7,6 *g* H_2O

Ebenso:

100 *Mol.* Zinnsäure enthalten lose gebundenes Wasser[3] 100 × 2,2 × 18 *mg* . . . . = $3{,}9^6$ *g* H_2O

oder Wasser im ganzen 100 × 3,2 × 18 *mg* . . . . = $5{,}7^6$ *g* H_2O

100 *Mol.* Zinnsäure haben aus 40 *ccm* Lösung, enthaltend 20 *Äq.* K_2SO_4, absorbiert 4,8 *Äq.* Um diese Verdünnung zu bewirken würden nötig sein[4] . . . . = 10,9 *ccm* H_2O

In beiden Fällen wird also viel mehr absorbiert, als durch die Kieselsäure. Das Wasser des Hydrogels wird reicher an Salz als die Lösung, auch wenn man den ganzen Wassergehalt in Rechnung bringt.

Für die Säuren ist die Absorption sehr stark. Aus den Lösungen wurde bis 80 pCt. der Säure absorbiert.

Für Alkalien ist die Absorptionserscheinung verwickelter, weil der Hydrogel von SnO_2 schon durch geringe Mengen Kali in Lösung gebracht wird. Von vielen Bestimmungen teile ich nur die folgende mit:

Aus einer schwachen Kalilösung kann Zinnsäure und auch Metazinnsäure fast alles absorbieren. Durch eine etwas stärkere Lösung wird ein Teil des Hydrogel's gelöst, indem gleichzeitig

---

1) $SnO_2 . 2{,}3\ H_2O$ wird nach meinen Versuchen zu $SnO_2 . 0{,}8\ H_2O$ im trockenen Raum (über Schwefelsäure).

2) Denn:

$$\frac{20 - 2{,}4}{40}(40 + x) = 20$$
$$x = 7{,}6\ ccm.$$

3) Die Zinnsäure verlor in kurzer Zeit nach meinen Versuchen im trockenen Raum 1,2 *Mol.* H_2O und wurde ungefähr $SnO_2 . H_2O$. Beim längeren Verweilen verliert sie nach meinen Versuchen, die ich später publizieren werde, noch mehr Wasser; sie erleidet also weitere Modifikationen.

4) Denn:

$$\frac{40 - 4{,}8}{80}(80 + x) = 40$$
$$x = 10{,}9\ ccm.$$

der ungelöste Teil Kali absorbiert. Ist weniger als 1 *Mol.* KOH auf 10 *Mol.* Zinnsäure in 20 *ccm* Wasser da, dann wird der gelöste Hydrogel mit fast allem KOH schliefslich wieder abgeschieden. Die Erscheinungen sind ganz abhängig von der Konzentration und der absoluten Menge (bei gleicher Temperatur). Ich erwähne sie nur, um anzuzeigen, dafs auch diese Hydrogels Kali zu binden vermögen nach der Art von Absorptionsverbindungen.

Wird aber die Lösung eingedampft oder mit Alkohol versetzt, dann bildet sich:

krystallinisches $SnO_2 . K_2O . 3 H_2O$

Der rote Hydrogel von MnO_2 bindet Kali ziemlich stark. Aus einer verdünnten Lösung (45 *Äq.* KOH in 200 *ccm*) absorbierten 100 *Mol.* MnO_2 mehr als die Hälfte (29,6 *Äq.*), — also fast $^1/_3$ *Mol.* KOH auf 1 *Mol.* MnO_2. — Wurde die Kalilösung konzentrierter genommen, bis zu ungefähr 3000 *Mol.* in 200 *ccm*, dann stieg die absorbierte Menge Kali bis zu 0,66 *Mol.* KOH auf 1 *Mol.* MnO_2.

Das schwarze amorphe MnO_2, welches aus der Lösung eines Mangansalzes durch ein Alkalihypochlorit gebildet wird, enthält unter denselben Umständen viel weniger Wasser als das rote. Es absorbiert dem entsprechend viel weniger Salze aus einer wässerigen Lösung, als z. B. das Kaliumsulfat.

100 *Mol.* schwarzes Colloid absorb. aus 40 *ccm*, enth. 20 *Äq.* K_2SO_4 3,3 *Äq.*
100 „ rotes „ „ „ 40 *ccm*, „ 20 *Äq.* „ 10,8 *Äq.*

Es war zu erwarten, dafs der rote Hydrogel von MnO_2 viel Kalk aus Kalkwasser absorbieren würde. Nachdem ersterer zu wiederholten Malen mit neuen Mengen gesättigten Kalkwassers geschüttelt war, fand ich:

auf 1 *Mol.* MnO_2 absorbiert 0,2 *Mol.* CaO
also ungefähr 1 *Mol.* CaO auf 5 *Mol.* MnO_2

Aus 100 *ccm* einer Lösung von $CaCl_2$ und H_3N, die noch einmal erneuert wurde, wurde nicht mehr CaO als im vorhergehenden Versuche absorbiert, aber reichlich NH_3.

Ich fand:

auf 1 *Mol.* MnO_2 . . . absorbiert . . . 0,21 *Mol.* CaO und 1,1 *Mol.* NH_3.

Mit den Hydrogels von BeO, Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3 machte ich noch die folgenden Absorptions-Versuche:

Die Versuchssubstanzen waren im Zustande wie sie erhalten werden, wenn die Gallerte eben trocken beim Anfühlen geworden

ist, also noch viel Wasser enthalten. Ihre Zusammensetzung habe ich bestimmt, sowohl in diesem Zustande, als auch nachdem sie der mit Wasserdampf gesättigten Luft oder dem trockenen Raum lange Zeit ausgesetzt waren. Die Differenz der beiden letzten Wassergehalte ist also das, was ich locker gebundenes Wasser nenne.

(Siehe nebenstehende Tabelle.)

Menge des trockenen Hydrogels	Zusammensetzung des trockenen Hydrogels	Idem im feuchten Raume	Idem im trockenen Raume	Absorbiert aus 100 *ccm* Lösung mit 20 *Äq.* K_2SO_4	Berechnete Absorption, wenn das lose gebundene Wasser des Hydrogels dem Lösungswasser zugezählt wird	Berechnete Absorption, wenn das ganze Wasser des Hydrogels dem Lösungswasser zugezählt wird
100 *Mol.*	$BeO \cdot 2{,}6\ H_2O$	$BeO \cdot \pm 4\ H_2O$	$BeO \cdot 1{,}4\ H_2O$	0,66 *Äq.* K_2SO_4	0,27 *Äq.* K_2SO_4	Die Lösg. würde etwas stärker geword. sein.
$\frac{100}{3}$ "	$Al_2O_3 \cdot 5{,}5\ H_2O$	$Al_2O_3 \cdot \pm 5{,}8\ H_2O$	$Al_2O_3 \cdot 2{,}6^3 H_2O$	1,64 " "	1,3 " "	1,1 *Äq.* K_2SO_4
$\frac{100}{3}$ "	$Fe_2O_3 \cdot 6{,}0\ H_2O$	$Fe_2O_3 \cdot \pm 6{,}2\ H_2O$	$Fe_2O_3 \cdot 1{,}6\ H_2O$	2,32 " "	1,8 " "	1,7 " "
$\frac{100}{3}$ "	$Cr_2O_3 \cdot 11{,}0\ H_2O$	$Cr_2O_3 \cdot \pm 14{,}0\ H_2O$	$Cr_2O_3 \cdot 7{,}2\ H_2O$	1,56 " "	1,16 " "	0,4 " "

Diese Absorptionszahlen sind insofern zufällige, als sie abhängig sind von den sehr variablen Zuständen der Hydrogels und von der Temperatur. Nachdem die Hydrogels aus Salzlösungen von verschiedener Konzentration, bei verschiedener Temperatur, und durch verschiedene Agentien abgeschieden sind, haben sie eine verschiedene Konstitution und dementsprechend ein größeres oder kleineres Absorptionsvermögen. Doch folgt aus den Versuchen und aus der Berechnung in den zwei letzten Spalten am deutlichsten, daſs die Absorption von Kaliumsulfat stärker ist, als wenn das Gelwasser einfacherweise das Salz mit dem Lösungswasser teilte. Der Hydrogel von Eisenoxyd zeigt die stärkste Absorption.

Auch colloidale Salze, wie Ferriphosphat, oder Aluminiumphosphat haben nach DETHMER ein ähnliches Absorptionsvermögen. Im allgemeinen gehört dazu die bekannte Erscheinung, dafs colloidale Niederschläge so schwer reinzuwaschen sind.

§ 3. Chemische Zersetzung von Salzen in Lösung durch Colloide.

Die Hydrogels sind oft im stande, Basen oder Säuren aus Salzlösungen zu absorbieren, wobei also Säure resp. Basis frei wird, und eine partielle chemische Zersetzung stattfindet.

Ich habe oben beim Hydrogel der Kieselsäure Beispiele angeführt, betreffend die Absorption von alkalischen Basen aus Salzen mit *schwachen* Säuren, (Karbonate von K, Na, Ca — Phosphate — Borate) und die entsprechende Bildung von primärem Karbonat, Phosphat, Borat.

Von den colloidalen Humussubstanzen ist beobachtet, dafs sie eine partielle Zersetzung von Karbonaten und Phosphaten bewirken können, ja selbst eine geringe Zersetzung von Salmiak und Chlorkalium. (Siehe unten zweiter Abschnitt § 4, e.) Die Hydrogels von Eisenoxyd und Alaunerde entziehen den Ammoniaksalzen in wässeriger Lösung einen Teil der Säure. [1])

Alle diese Erscheinungen sind, aufser von dem Colloid und dem Salze, noch von der Konzentration der Lösung und von der Temperatur abhängig.

Die merkwürdigste Erscheinung ist wohl die, dafs der rote Colloid von MnO_2 stark konstituierte Salze wie KCl, KNO_3, K_2SO_4 in wässeriger Lösung zersetzt. [2]) — Salze also, bei welchen man in wässeriger Lösung kein einzelnes Molekul dissociiert annimmt, welches die Reaktion einleiten würde. Die Salze werden nicht allein absorbiert, auch eine gewisse, wenn auch kleinere, Menge des Alkalis. So z. B. fand ich:

100 *Mol.* $MnO^2 . 2,2\ H_2O$ absorbierten aus 40 *ccm* enthalten 20 *Äq.* Salz:
10,8 *Äq.* K_2SO_4 und 1,0 *Äq.* KOH [3])
3,5 „ KNO_3 und 1,7 „ „
3,0 „ KCl und 0,5 „ „

Die Filtrate reagierten natürlich stark sauer.

---

1) Warington 1868. J. f. pr. Ch. 104, S. 316.

2) J. f. pr. Ch. Bd. 23, S. 324.

3) Die gebundene Menge KOH wurde berechnet aus dem durch Titration bestimmten Gehalte des Filtrats an freier Säure.

Beim Kaliumsulfat hat die Bildung von $KHSO_4$ einen befördernden Einflufs auf die Kaliabsorption, weil freie Schwefelsäure dadurch in ihrer Rückwirkung gehemmt wird. Dadurch dafs das Volum der K_2SO_4 Lösung vergröfsert, oder letztere konzentrierter gemacht wird, kann die Kaliabsorption durch die gleiche Menge Colloid bedeutend gesteigert werden. Eine Serie von 19 Versuchen mit verschiedenen Mengen und Konzentrationen ergaben das Folgende (berechnet auf 100 *Mol.* Colloid):

100 *Mol.* roter Colloid von MnO_2	*Äq.* KOH absorbiert	In den Versuchen war also:
Geschüttelt mit 10—50 *Äq.* K_2SO_4 in 100 *ccm*	0,54—1,56	Die Konz. der Lösung zunehmend.
„ „ 2mal (10—50 „ „) „	1,32—2,26	Idem, und 2mal mehr Volum.
„ „ 3mal (10—50 „ „) „	2,22—3,04	Idem, und 3mal mehr Volum.
„ „ 4mal (10—50 „ „) „	2,44—3,28	Idem, und 4mal mehr Volum.
„ „ 604 *Äq.* K_2SO_4 in 500 *ccm*	4,58 [1])	Die Lösung gesättigt und die Menge derselben sehr grofs.

Durch Erhöhung also der Konzentration der Lösung und durch Vergröfserung des Volums derselben konnte die Menge des absorbierten Kalis und der freigemachten Schwefelsäure gesteigert werden.

Das colloidale Bindungsvermögen des Hydrogels von MnO_2 für Kali ist also stark genug, um Kaliumsulfat zu zersetzen, und in Gleichgewicht zu treten mit der chemischen Energie zwischen 2 KOH aq [2]) und H_2SO_4 aq, zwischen KOH aq und HNO_3 aq, zwischen KOH aq. und HCl aq.

Tommasi [3]) hat i. J. 1881 eine Beobachtung mitgeteilt, die nach meiner Ansicht zu derselben Kategorie gehört. Gefälltes blaues Kupferoxyd, also Hydrogel von Kupferoxyd, behandelt mit Lösungen von NaCl, KCl, KBr, Na_2SO_4, absorbiert eine gewisse Menge der Säuren, so dafs die Lösung alkalisch wird (bei 4⁰). Der Hydrogel

1) Wenn man annahm, dafs die gesättigte K_2SO_4 Lösung dem Colloid alles lose gebundenes Wasser entzog (1,4 *Mol.*), so würde dennoch bei diesem Versuche 18 *Äq.* K_2SO_4 und 4,5 *Äq.* HOH absorbiert sein.

2) aq. bedeutet: in einem Überschufs von Wasser gelöst.

3) C. R. 92, 453.

nimmt eine grüne Farbe an durch die Aufnahme von HCl oder HB_2. TOMMASI hat wohl die Menge freies Alkali bestimmt, aber nicht die Menge Hydrogel, sowie die Menge und die Konzentration der Lösung. Dafs er bei Anwesenheit eines Tropfen Essigsäure eine stärkere Absorption beobachtete, erkläre ich dahingehend, dafs die Essigsäure einen Teil des freigewordenen Alkalis neutralisierte und also die Umkehrung der Reaktion verminderte.

§ 4. Die Umbildung der Hydrogels in chemische Hydrate, sowie der Absorptionsverbindungen in gewöhnliche chemische Verbindungen.

Wenn die Hydrogels oder im allgemeinen die Colloide der Oxyde oder der Salze in chemische Hydrate sich umsetzen, dann haben sie auch das Vermögen eingebüfst, Absorptionsverbindungen zu bilden, wie ich diese oben beschrieben habe.

Die Umsetzung ist am besten zu konstatieren, wenn der Hydrogel eine krystallinische Form annimmt. So haben BeO und Al_2O_3 die Eigenschaft, sich aus ihrer alkalischen Lösung krystallinisch abzuscheiden.[1]) Ich fand für diese Krystalle die folgende Zusammensetzung:

	Auf 1 *Mol.* Oxyd		
	an der Luft trocken	im feuchten Raum	im trockenen Raum oder bei 100⁰.
Hydrat des Berylloxyds	1,05 H_2O	1,2 H_2O	1,00 H_2O
Hydrat des Aluminiumoxyd	3,18 H_2O	3,3 H_2O	3,06 H_2O.

Die trockenen Substanzen entsprechen also einfachen chemischen Formeln, $BeOH_2O$ und $Al_2O_3 . 3\,H_2O$. Sie sind sehr wenig hygroskopisch (wahrscheinlich war das Hydrat des Aluminiumoxyds noch nicht ganz frei von colloidalem Oxyd), und die kleinen Mengen Wasser, die sie aus feuchter Luft anzogen, wurden schnell wieder über Schwefelsäure abgegeben.

Aufserdem sind diese Hydrate, verglichen mit den Hydrogels, in ziemlich weiten Temperatur-Grenzen beständig geworden. Die Hydrogels haben bei jeder Temperatur eine andere Zusammensetzung. Das Hydrat des Berylloxyds bleibt dagegen nach meinen Versuchen unzersetzt bis 200⁰, die Zersetzung wird erst bei 220⁰

1) Berylloxydhydrat scheidet sich aus der kalischen Lösung durch Kochen aus, Aluminiumydhydrat scheidet sich spontan aus, wenn die Lösung gesättigt ist, sonst durch Kohlensäure.

eine rasche. Das Hydrat der Alaunerde bleibt unzersetzt bis 170 bis 180°.[1])

Wenn diese Hydrate aus Salzlösungen ausgeschieden sind, sind sie leicht auszuwaschen. Wenn die Krystalle sehr fein sind, besteht vielleicht noch eine gewisse Adhäsion mit der Lösung, aber diese Adhäsion ist von einer niederern Ordnung, — wenn ich diesen Ausdruck hier anwenden darf — als es der Fall ist bei den Hydrogels. Das stimmt überein mit der allgemein bekannten Beobachtung, dafs colloidale Niederschläge erst gut auswaschbar werden, wenn sie krystallinisch geworden sind (wie z. B. Magnesiumammoniumphosphat $Mg.NH_4 . PO_4 . 12 H_2O$), oder sich wenigstens soviel als möglich verdichtet haben (wie z. B. Chlorsilber).

Wenn die krystallinischen Hydrate von BeO und Al_2O_3 mit Lösungen von Kaliumsulfat geschüttelt werden, findet keine Absorption statt; wie die folgenden Versuche lehren:

Absorbiert wurde:

2 *g* $BeOH_2O$ — 20 *ccm* Lösung	(enthaltend 4 *Äq.* K_2SO_4	0,00) *Äq.* K_2SO_4
3 *g* $Al_3O_3 . 3,07 H_2O$ — 20 *ccm* „	(„ 4 „ „	0,00) „ „
3 *g* „ — 20 „ „	(„ 10 „ „	0,04) „ „

Bis jetzt sind von den Dioxyden der 4. Gruppe des periodischen Systems: Silicium, Zinn, Titan, Blei und Germanium[2]) keine Hydrate bekannt, sondern nur Hydrogels. Allein vom Bleioxyd ist ein Hydrat bereitet: $(PbO)^3 . H_2O$, welches krystallinisch ist.

Auch die Hydrogels von Salzen können unter Umständen in krystallinische Salze, deren Zusammensetzung einer normalen chemischen Formel entspricht, übergehen. Ich erwähnte davon schon einige Beispiele, wie Natriumsilikat, Kaliumstannat.[5]) Bisweilen findet dies statt bei einfachem Eindampfen der Lösung, oder durch Zersetzen derselben mit Alkohol — zuweilen auch durch längere

---

1) Über den Hydrogel und das Hydrat von Berylloxyd siehe J. f. pr. Ch. Bd. 26, S. 227 (1882). Über die Alaunerde, die Zinnsäuren werde ich meine Versuche an anderer Stelle ausführlicher mitteilen.

2) Siehe meine Notiz im Recueil des Travaux Chimiques des Paysbas (1887). Tome VI, p. 205.

3) So geht colloidales Zinkarseniat nach Coloriano durch Kochen der Lösung, in welcher es gebildet ist, in Krystalle von der Zusammensetzung $As_2O_5\ 2(ZnO) . H_2O . 2 H_2O$, und bei längerem Kochen in die krystallinische Verbindung $As_2O_5 . 4(ZnO) . H_2O$ über (Bull. Soc. chim. 45. p. 709).

Berührung mit der Lösung, wie bei Phosphaten — andererseits wieder erst bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Drucke, in geschlossenen Röhren. Rousseau[1]) und auch Gorgeu[2]) haben aus geschmolzenen Gemischen von $MnCl_2$, $NaOH$, und $NaNO_3$ krystallinische Verbindungen von MnO_2 und Na_2O bereitet, die wenig Natron enthalten und bei Rot- resp. Weifsglühhitze erhalten werden.
Bei Rotglühhitze $(MnO_2)^5 Na_2O$ in glänzenden schwarzen Rhomboiden, bei Weifsglühhitze $(MnO_2)^{12} Na_2O$ in seideglänzenden schwarzen Nadeln.

Die basischen Salze, welche sich so oft im colloidalen Zustande von sehr wechselnder Zusammensetzung aus Lösungen bilden, können unter anderen Umständen in krystallinischem Zustande als normale chemische Verbindungen erhalten werden[3]).

Durch Erhitzen der Zinnsäure oder Metazinnsäure mit konzentrierter Schwefelsäure werden dieselben gelöst, und beim Abkühlen bildet sich nicht eine Absorptionsverbindung, wie die oben behandelte, sondern ein krystallinisches Zinnsulfat $SnO_2 . 2(SO_3)$.[4])

Nicht allein die Oxyde, sondern auch Salze können sich als Hydrogels aus Lösungen abscheiden, wie z. B. Phosphate, Karbonate u. s. w., wenn man die Lösung eines Alkaliphosphates oder Karbonates mit einer Lösung eines anderen Salzes (von einer alkalischen Erde, Erde oder einem schwerem Metalle) vermischt, oder wenn man Säure und Base zusammenbringt. In diesen Fällen ist die Zusammensetzung des Hydrogels schwer festzustellen. Immerhin absorbiert der Hydrogel von dem neu entstandenen löslichen Salze, und ist aufserdem das Verhältnis zwischen Säure und Base in dem präzipitierten Salze ein variables.

Darum bleibt bis jetzt die vielleicht im Hydrogel enthaltene chemische Verbindung unbekannt; oder besser gesagt: es ist unsicher, ob man annehmen soll, dafs die zwei Komponenten (z. B. Phosphorsäure und Kalk) mit einander nur eine Absorptionsverbindung mit variabler Zusammensetzung bilden, oder ob anzunehmen ist, dafs eine chemische Verbindung in einfachem Verhältnis ge-

---

1) C. R. 103, S. 261.

2) C. R. 107, S. 1796.

3) Siehe die Bereitung von basischen Salzen von Zink, Cadmium, Aluminium, Ferri-, Uran-Sulfat in Krystallen durch Athaneso, aus Lösungen bei höherer Temperatur. C. R. 1886, Vol. 103, S. 271.

4) Ditte, C. R. 104, S. 172.

bildet ist, welche Verbindung im Hydrogel-Zustande verkehrt und aufserdem andere Substanzen aus der Lösung absorbiert hat.[1]) In den meisten Fällen scheint mir das letzte wahrscheinlicher.

Wenn 1 *Mol.* Phosphorsäure mit Kalkwasser in *Übermafs* (wenigstens 5 CaO) zersetzt wird, bildet sich nach Blarez[2])

$$P_2O_5 \,.\, 3{,}6\ CaO \,.\, xH_2O$$

welche durch Auswaschen mit Wasser 0,3 CaO verlor. Ob dabei ein Grenzwert erhalten wurde, ist nicht untersucht worden.

Sehr wichtig ist es, jetzt konstatiert zu wissen, dafs bei der Bildung solcher colloidalen Niederschläge, wie von den Phosphaten des Calcium, Baryum u. s. w., die Bildungswärme viel geringer ist, als diejenige, welche bei der Bildung der krystallinischen Verbindungen auftritt[3]); so z. B. beträgt die Bildungswärme für Baryumphosphat

aus 2 *Mol.* P_2O_5 aq. und 3 BaO aq. im colloid. Zustande 68 cal.
„ krystall. „ 32 cal. mehr.

---

1) Lehrreich ist auch das folgende Beispiel. Nach Krüss: Ber. Ch. Ges. 1887, S. 2369, schlägt H_2S aus $AuCl_3$ aq. eine colloidale Substanz nieder, die aus Gold besteht, welche Schwefel stark absorbiert hält, aber nur zum kleinen Teil sich als Schwefelgold (Au_xS_4) erweist, denn der Schwefel des Niederschlags ist durch Lösungsmittel fast ganz entziehbar.

Dagegen schlägt aus einer Lösung von AuCN in KCN, die mit H_2S gesättigt ist, Salzsäure eine Substanz nieder, welche wohl noch Schwefel absorbiert hält; wenn dieser aber durch Behandlung mit Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff (also mit viel Mühe) abgetrennt ist, dann bleibt auch fast reines Schwefelgold (Au_2S) übrig, das jedoch noch nicht von krystallinischer Struktur ist.

Vielleicht ist hier also anzunehmen, dafs die *chemische* Verbindung von Schwefel und Gold sich als Ganzes im colloidalen Zustande abgeschieden hat, und also noch mit Schwefel eine Absorptionsverbindung gebildet hat. Vielleicht ist die Sache auch anders zu denken, und ist der Übergang zwischen chemischer Verbindung und Absorptionsverbindung hier nicht so scharf zu ziehen. Ich will an dieser Stelle nicht weiter auf die nähere Betrachtung eingehen.

2) C. R. (1887) Vol. 104, S. 270.

3) Diese colloidalen Niederschläge gehen bald in den krystallinischen Zustand über. Siehe verschiedene Abhandlungen von Berthelot und von Joly, in den C. R. Vol. 103 und 104.

Berthelot bemerkt, dafs, bei der Bildung der colloidalen Phosphate der Alkal. Erden, die Phosphorsäure mehr als drei *Mol.* Basis mitschleppen kann, und sich also polyalkoholisch beträgt, aber nicht wie eine dreibasische Säure. Bei der Umsetzung in eine krystallinische Verbindung geht dann nach Berthelot die alkoholische Saturation der Phosphorsäure in eine saure über.

In einem einfachen Falle, bei der Magnesia, kommt es mir wahrscheinlich vor, dafs diese, sobald sie im colloidalen Zustande aus einer Lösung abgeschieden wird, die chemische Verbindung $MgO . H_2O$ enthält. Sobald die Flocken bei gewöhnlicher Temperatur so viel Wasser verloren haben, dafs sie beim Anfühlen trocken erscheinen, oder wenn sie über Schwefelsäure bei 100°, selbst bis 200° getrocknet wieder in einer feuchten Atmosphäre sich mit Wasser gesättigt haben, so enthalten sie nach meinen Versuchen 2,6 bis 2,7 *Mol.* H_2O. Jedoch ist davon nur 1,6 *Mol.* colloidal gebunden; über Schwefelsäure, oder beim Erhitzen bis zu 350° behält sie die Zusammensetzung $MgO . H_2O$. [1])

§ 5. Substitution bei Absorptionsverbindungen.

Wenn die Hydrogels eine krystalloidale Substanz absorbiert haben, können diese durch andere ersetzt werden. Wenn ein Hydrogel eine gewisse Substanz a aus einer Lösung absorbiert hat, hierauf aus der Lösung genommen wird, und dann in eine Lösung einer Substanz b gebracht wird, wird diese letzte Lösung eine gewisse Menge von a auslösen, bis Gleichgewicht eingetreten ist; der Hydrogel wird aber zugleich von b absorbieren, bis gleichfalls Gleichgewicht eingetreten ist. Es hat also keine wahre, nur eine scheinbare Substitution stattgefunden. Inwieweit aber das Gleichgewicht mit a auf den Gleichgewichtszustand mit b zurückwirkt, ist kein einfaches Problem. So lange die absorbierten Mengen gering sind, weil die Absorptionen in verdünnten Lösungen stattfinden wird die Erscheinung der Absorption annähernd additiv [2]) sein, das heifst: a und c werden beide absorbiert, ohne dafs sie sich gegenseitig merkbar beeinflussen.

Wenn aber die absorbierte Menge von a grofs ist, kann es vorkommen, dafs der Hydrogel, nachdem er in die zweite Lösung gebracht ist, mehr von a verliert, als nötig ist, um sich mit dem Wasser in Gleichgewicht zu setzen, weil die Substanz b einen Teil von a verdrängt. Die schwächer gebundene Menge von a (schwächer gebunden, weil sie in gröfserer Quantität absorbiert war) wird er-

---

1) J. f. pr. Ch. Bd. 26, S. 238.

2) Über den Unterschied von additiv und cumulativ siehe Ostwald: Lehrbuch der allgemeinen Chemie 1885, Bd. I, S. 812.

setzt durch die stärker gebundene Menge von b (stärker gebunden, weil sie in kleinerer Quantität gebunden wird). Wenn überhaupt b stärker gebunden wird, als a, so wird die Verdrängung von b durch a noch bedeutender sein. Diese ist eine wahre Substitution.

Wenn ein Hydrogel mit einer Lösung einer Substanz a in Gleichgewicht getreten ist (und also gegenüber der Endkoncentration der Lösung a bis zur Sättigung absorbiert hat), und wenn weiter eine andere Substanz b in dieser Lösung aufgelöst wird, dann können die Substitutionen um so gröfser sein, je nachdem das Absorptionsvermögen für b stärker ist, als für a, und je nachdem die Lösung für b konzentrierter gemacht wird. Wird der Hydrogel nach der Sättigung mit a aus der Lösung genommen und wiederholt mit einer neuen Lösung von b behandelt, dann wird (unter sonst gleichen Umständen) a desto eher oder später durch b ersetzt, nachdem das Absorptionsvermögen des Hydrogels für b gröfser oder kleiner ist, als für a. Wenn eine chemische Wirkung zwischen den Substanzen a und b stattfindet, dann wird die Substitutionserscheinung komplizierter.[1])

Hat ein Hydrogel ein Salz aus einer Lösung absorbiert, und wird ein anderes Salz darin gelöst, so können dabei chemische Substitutionen auftreten. So z. B. wenn Kalk durch Kieselsäure absorbiert ist, und Chlorkalium in die Kalklösung gebracht wird, kann ein gröfserer oder kleinerer Teil Kalk durch Kali ersetzt werden, und Chlorkalium in Lösung kommen. Es werden nun Kali, Kalk und daneben noch etwas Chlorkalium gebunden.[2]) Derselben Art sind die Erscheinungen, wenn colloidale Silikate, — z. B. die kunstmäfsig auf dem nassen Wege bereitet sind, und aus SiO_2, Al_2O_3, CaO, MgO, Na_2O bestehen — mit einer Lösung eines Kalisalzes oder eines

---

1) Ein Beispiel: 100 *Mol.* roter Hydrogel von MnO_2 wurden mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, bis zum Gleichgewichts-Zustande. Es wurden $3,^3$ *Mol.* SO_3 absorbiert. Die End-Stärke der Lösung war 0.086^5 *Mol.* SO_3 im *ccm.* Darauf wurde eine Menge fester K_2SO_4 zugemischt, welche Menge sich löste. Nun wurden nicht allein 4,95 *Mol.* K_2SO_4 absorbiert, sondern auch $1,07^5$ *Mol.* SO_3 in Freiheit gesetzt. Die Anziehung des gelösten Kaliumsulfats auf die Schwefelsäure, wodurch eine gewisse Menge saures Salz gebildet werden könnte, ist dabei mit im Spiele. Die 1,07 *Mol.* SO_3 darf also nicht ganz als durch Substitution freigemacht betrachtet werden.

2) Siehe oben Seite 75 und in J. pr. Ch. XXIII S. 303 Versuch LXV in Connection mit Versuch LIX.

Ammonsalzes behandelt werden. Eine gewisse Menge K_2O wechselt aus gegen Ca, Mg, Na im äquiv. Verhältnisse. Betrachtet man die amorphen Silikate der Ackererde als colloidale Substanzen (siehe unten II. Abschnitt, § 2), so gehören auch dazu die Absorptionserscheinungen in der Ackererde bei Behandlung mit Salzlösungen, insofern sie von diesen Silikaten hervorgebracht werden. Das ungleiche Absorptionsvermögen des Colloids für verschiedene Basen kommt dabei in Betracht.

§ 6. Theoretische Betrachtungen über die Bildungsgesetze der Absorptionsverbindungen der Colloiden.

Diese Verbindungen gehören zu der Kategorie der Verbindungen nach nicht konstanten Verhältnissen, und stehen dieselben den Lösungen nicht fern.

Ein Hydrogel kann Gase absorbieren; die Wirkung ist abhängig von der Natur des Hydrogels und des Gases, von ihren Massen und von der Temperatur.

Ein Hydrogel kann Flüssigkeiten absorbieren und gelöste Substanzen aus Flüssigkeiten. Die Absorption ist von denselben Faktoren abhängig.

Die Reaktion bei den Absorptions-Erscheinungen ist umkehrbar, wenn wenigstens keine molecularen Änderungen des Colloids dabei stattfinden; sie verläuft nicht in einer Richtung, sondern es bildet sich ein Gleichgewichtszustand zwischen den Körpern des heterogenen Systemes: der Lösung der absorbierbaren Substanz und dem Colloid, das eine gewisse Menge Substanz absorbiert hat.

Was die Beobachtungen über das Wesen und den Gang der Reaktion gelehrt haben, glaube ich in den folgenden Sätzen zusammenfassen zu können.

1. Nehmen wir an, dafs die Absorptionsverbindungen homogen sind — das heifst: jedes Molekul oder jede Mole enthält die absorbierte Substanz in demselben Verhältnis, — welche Hypothese grofse Wahrscheinlichkeit hat — dann werden, wenn eine Änderung in dem Systeme hervorgebracht wird, die Molen *alle* reicher oder ärmer an absorbierter Substanz. Diese Änderungen können die Temperatur, oder die Mengen der aufeinander lagernden Substanzen, oder die Konzentration der Lösung betreffen.

Bei der partiellen Zersetzung einer Absorptionsverbindung werden nicht, wie bei der Dissociation der chemischen Verbindungen, eine gewisse Zahl Molekeln in zwei oder mehr Komponenten zersetzt, sondern alle Molekeln oder Molen verlieren eine gleiche Menge der absorbierten Substanz, und bleiben homogen, bis wieder Gleichgewicht eingetreten ist. Das Umgekehrte gilt bei einer Bildung von der Absorptionsverbindung, oder bei einer Bereicherung der absorbierenden Substanz an absorbierter Substanz.

Die Absorptionskraft ist keine konstante. Wenn z. B. ein trockener Hydrogel aus einem Wasser-Medium (gasförmig oder flüssig) Wasser absorbiert, so thut er das mit abnehmender Kraft, und also auch langsamer, nachdem schon mehr Wasser absorbiert ist. Umgekehrt, wenn es Wasser verliert, wird dieses langsamer abgegeben, je nachdem er wasserärmer geworden ist. In gleicher Weise werden, sobald ein Hydrogel aus einer Lösung eine Substanz absorbiert, die ersten Mengen selbst aus verdünnter Lösung schnell und in gröſserer Menge aufgenommen; die Kraft, womit der Widerstand der Flüssigkeit überwunden wird, ist am gröſsten. Je mehr absorbiert ist, desto schwächer wird die Absorptionskraft gegenüber dem Wiederstand der Flüssigkeit. Um die absorbierte Menge zu vergröſsern, muſs also der Widerstand des Wassers verkleinert werden; dies wird erreicht, wenn die Lösung konzentrierter gemacht wird. Umgekehrt sind stets gröſsere Mengen Flüssigkeit nötig, um die absorbierte Substanz wieder zu lösen, nachdem die Absorptionsverbindung bereits einen gröſseren Teil davon wieder abgegeben hat.

2. Die gebundene Menge hängt auch von dem Zustande des Colloids oder Hydrogels ab, vorausgesetzt daſs alle anderen Umstände dieselben sind; der Hydrogel erfährt durch Eintrocknen, Erwärmen u. s. w. eine Änderung, wodurch auch das Absorptionsvermögen geändert wird.[1])

Als Beispiel führe ich hier die Metazinnsäure an:

	absorbiert aus 40 *ccm* mit 10 *Mol.*	
100 *Mol.* Metazinnsäure . . .	7,5 *Mol.* Schwefelsäure	1,6 *Mol.* Kaliumsulfat
100 „ ders. Metazinnsäure bei 100° getrocknet	6,5 „ „	1,2⁵ „ „

1) Ich verweise auf die beiden Kurven der Seite 96.

Hat sich derselbe Hydrogel auf andere Weise gebildet, dann tritt der Unterschied ihres Absorptionsvermögens noch mehr hervor, wie z. B.: Roter Hydrogel von $Mn\,O_2$ und schwarzer; ferner Zinnsäure und Metazinnsäure.

3. Jeder Hydrogel hat ein eigenes Absorptionsvermögen für eine Säure, eine Base oder ein Salz; so ist das Absorptionsvermögen für $K_2\,SO_4$ in wässeriger Lösung in der folgenden Ordnung zunehmend:

Für Hydrogel von $Si\,O_2$
„ „ „ $Sn\,O_2$ (Metazinns).
„ „ „ $Sn\,O_2$ (Zinns).
„ „ „ $Mn\,O_2$ (roter).

4. Der eine Hydrogel absorbiert die Säuren stärker, der andere die Basen, der dritte die Salze; — und wiederum werden auch verschiedene Säuren (Basen oder Salzen) mit verschiedener Stärke aus Lösungen absorbiert.

Im allgemeinen kann man sagen, dafs die Absorption am stärksten auftritt, wenn der Hydrogel und die absorbierte Substanz unter anderen Umständen auch zu chemischen Verbindungen zusammentreten können. So z. B. absorbiert Zinnsäure viel Schwefelsäure und noch mehr Kali.

100 *Mol.* Zinnsäure	absorbieren aus 40 *ccm* enthaltend 10 *Mol.* SO_3	8 *Mol.* Schwefelsäure
100 „ Metazinnsäure		7^4 „ „

Es scheint also, als ob eine Absorptionsverbindung oft der Bildung einer chemischen Verbindung vorangehen kann, so mufs man jedoch dabei berücksichtigen, dafs die erstere viel schwächer ist, und dafs, wie in verschiedenen Fällen schon konstatiert ist, die Bildungswärme eine geringere ist.

Auch selbst in konzentrierter wässeriger Flüssigkeit kann bei der Absorptionsverbindung von Metazinnsäure und Schwefelsäure kein Verhältnis $Sn\,O_2 \,.\, SO_3$ erreicht werden.

Ich erhielt in einer Flüssigkeit von 1 Teil $H_2\,SO_4$ auf 2 Teil Wasser die folgende Absorption:

$$Sn\,O_2 \,.\, x\,H_2O \,.\, {}^1/_4\,(H_2\,SO_4).$$

Die Anfangsflüssigkeit hatte die Zusammensetzung $H_2\,SO_4 \,.\, 10\,H_2\,O$, die Endflüssigkeit $H_2\,SO_4 \,.\, 10{,}4\,H_2O$.

4. Das Absorptionsvermögen ist ferner von der Temperatur abhängig. Dieses folgt schon daraus, dafs aus dem Hydrogel bei der Erwärmung eine gewisse Menge Wasser entbunden wird, und dafs die absorbierten Substanzen durch warmes Wasser leichter gelöst werden, als durch kaltes. Der Einflufs der Temperatur auf das Absorptionsvermögen ist noch für keinen Fall numerisch untersucht.

5. Wenn das Absorptionsvermögen gegeben ist, — also wenn man berücksichtigt einen bestimmten Hydrogel in einem bestimmten Zustande, und eine bestimmte absorbierbare Substanz, bei einer bestimmten und konstanten Temperatur — so hängt die Menge der durch ein bestimmtes Gewicht des Hydrogels absorbierten Substanz nur von der Konzentration der Lösung ab. Es bildet sich ein Gleichgewicht zwischen dem Absorptionsvermögen des Hydrogels oder Colloids einerseits, und der entgegenwirkenden Kraft des Wassers (Lösungsvermögen) andererseits. Ist dabei eine chemische Zersetzung der sich in Lösung befindenden Substanz im Spiele,[1]) so nimmt das chemische Bindungsvermögen noch an der Bildung des Gleichgewichtes teil (z. B. von Kali und Schwefelsäure, Kali und Kohlensäure, Natron und Phosphorsäure u. s. w.). Es gilt dabei die Voraussetzung, dafs der Hydrogel selbst sich nicht in der Flüssigkeit lösen kann.

Je nachdem also die Lösung stärker ist, wird *mehr*, aber in abnehmendem Mafse, daraus absorbiert, so dafs zuletzt eine Grenze erreicht wird.

Daraus ergiebt sich, dafs die gleiche Menge Hydrogel aus einer gröfseren Menge Flüssigkeit, sowie aus ein und derselben Menge aber aus stärkerer Flüssigkeit mehr absorbiert. Denn in beiden Fällen kann der Endzustand der Flüssigkeit ein stärkerer sein.[2])

---

1) Siehe oben § 3.

2) Aus zahlreichen Bestimmungen teile ich einzelne numerische Beweise für obige Sätze mit:

1. Wenn ich verschiedenen Mengen eines und desselben Hydrogels nahm, und diese mit *denselben proportionalen* Mengen einer Lösung von derselben Stärke behandelte, fand ich immer die Zusammensetzung der Lösung dieselbe, sobald Gleichgewicht erhalten war.

2. Bei einer Versuchsreihe, wofür die Menge Hydrogel konstant, die Stärke der Lösung konstant, die Menge der Lösung zunehmend war, erhielt ich:

Nun ist ganz deutlich, dafs der Grenzwert der Absorption erst erreicht wird, wenn die Flüssigkeit im Endzustande des Versuches mit der Substanz (welche absorbiert wird) gesättigt ist; im Falle eines Salzes z. B. wenn sich am Ende noch ungelöstes Salz neben dem Hydrogel in der Flüssigkeit befindet. Diese Grenzzustände sind aber nie untersucht, die Bestimmung der absorbierten Menge ist in diesem Falle beschwerlich.

Bei einer bestimmten Temperatur mufs jeder Zusammensetzung der Lösung eine bestimmte Menge absorbierter Substanz entsprechen. Wenn man also — die Menge Hydrogel konstant — von den verschiedensten Mengen Lösung (derselben Säure oder Base, oder desselben Salzes u. s. w.) und der verschiedensten Stärke der Lösung ausgeht, dann wird doch, sobald Gleichgewicht erhalten ist, die Endstärke eine solche sein, dafs wenn die Endstärke in einem Versuche gröfser oder kleiner erhalten ist, als in einem anderen

---

		Absorbiert	Endstärke der Lösung
100 *Mol.* Hydrogel von Zinnsäure absorbiert.:	aus 40 *ccm* mit 10 *Mol.* SO_3	8 *Mol.* SO_3	5,0 *Mol.* SO_3 in 100 *ccm* Lös.
	„ 80 „ „ 20 „ „	9,8 „ „	12,8 „ „ „ „ „ „
	„ 400 „ „ 100 „ „	11,5 „ „	22,2 „ „ „ „ „ „

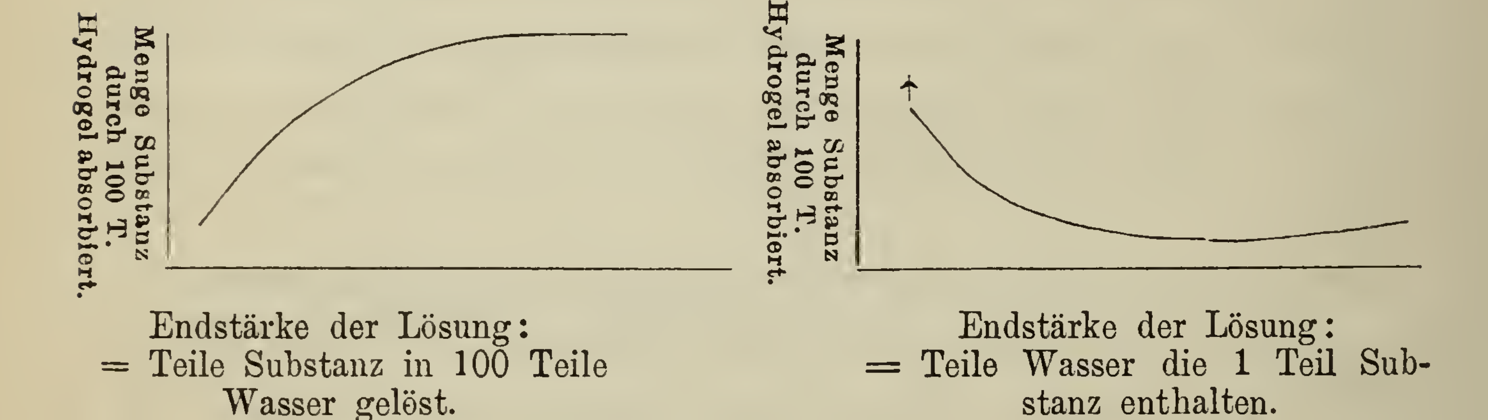
Die Endstärke der Lösung nahm zu, da mehr absorbiert wurde. Aber die Absorption vermehrte sich in viel geringerem Grade als die Endstärke.

3. Versuche mit der Bedingung, dafs die Menge Hydrogel konstant, die Menge Lösung konstant, die Stärke der Lösung zunehmend war, ergab:

		Absorbiert	Endstärke der Lösung
100 *Mol.* Hydrogel von Metazinnsäure absorb.:	aus 20 *ccm* mit 10 *Mol.* SO_3	$8{,}0^7$ *Mol.* SO_3	9,6 *Mol.* SO_3 in 100 *ccm* Lös.
	„ 20 „ „ 20 „ „	$10{,}3^6$ „ „	48 „ „ „ „ „ „
	„ 20 „ „ 50 „ „	$15{,}0^9$ „ „	174 „ „ „ „ „ „
100 *Mol.* Hydrogel von Metazinnsäure absorb. in 13 Versuchen	aus 160 *ccm* mit 14 bis 600 *Mol.* SO_3	7,71 bis 20,9 *Mol.* SO_3	$3{,}9^3$ bis 362 *Mol.* SO_3 in 100 *ccm* Lösung

Versuche, auch mehr oder weniger absorbiert ist; und ferner, wenn dieselbe Endstärke in zwei Versuchen erhalten ist, auch dieselbe Menge absorbiert ist, oder umgekehrt. Sobald in zwei Versuchen dieselbe Menge absorbiert ist, mufs auch die Endstärke der Lösung dieselbe gefunden werden.[1])

Werden alle Versuche graphisch dargestellt, so dafs die Ordinaten die Menge absorbierter Substanz, und die Abscissen die Endstärke der Lösungen angeben, dann werden die dadurch erhaltenen Punkte in eine Kurve zu liegen kommen, wie sie die folgenden Figuren vorstellen (je nachdem die Endstärke die Konzentration oder die Verdünnung angiebt).



Endstärke der Lösung: = Teile Substanz in 100 Teile Wasser gelöst.

Endstärke der Lösung: = Teile Wasser die 1 Teil Substanz enthalten.

---

1) Das wurde z. B. durch die folgenden Versuche bestätigt, mit Metazinnsäure und Schwefelsäure:

Anfangs-Zustand der Lösung		100 *Mol.* Metazinnsäure absorbierten	End-Konzentration der Lösung
ccm	*Mol.* SO_3	*Mol.* SO_3	In 100 *ccm* Lösung
40	10	7,4	6,4 *Mol.* SO_3
200	20	7,5	6,3 „ „
10	10	$8{,}5^5$	14,4 *Mol.* SO_3
80	20	$8{,}5^2$	14,0 „ „
400	50	$8{,}2^1$	10,5 *Mol.* SO_3
180	29	$8{,}2^4$	11,5 „ „

Mit rotem Colloid von MnO_2 (100 *Mol.*) und Kaliumsulfat-Lösung:

ccm	*Mol.* K_2SO_4	*Mol.* K_2SO_4 absorbiert	In 100 *ccm* der Endlösung
34,9	8,7	$5{,}1^5$	$8{,}8^7$ *Mol.* K_2SO_4
150	18,42	$5{,}1^3$	$8{,}8^3$ „ „

Für die Absorption der Schwefelsäure durch die Metazinnsäure habe ich zwei solche Kurven (aus zwei Serien von Versuchen abgeleitet) konstruiert.[1])

Sie kommen vor auf Tab. I in einer verbesserten Form; denn es scheint mir jetzt am zweckmäfsigsten, die Resultate der Versuche auszudrücken durch die Endkonzentrationen des Colloids und der Lösung, und diese als Ordinate und Abscisse zu benutzen.

Es sind dann:

Die Zahl der *Mol.* Substanz absorbiert in 100 *Mol.* Colloid = die Konzentration des Colloids.

Die Zahl der *Mol.* Substanz gelöst in 100 *Mol.* (oder Gramm) Wasser = die Konzentration der Lösung.

Die früheren Zahlen der Versuche sind mit Hilfe der bekannten spezifischen Gewichte der verdünnten Schwefelsäure umgerechnet, und auf diese Weise sind die Kurven auf Tabelle I erhalten.

Die obere A gehört einer Metazinnsäure, die frisch bereitet war und gebraucht wurde, als sie eben zu einem beim Anfühlen trockenen Pulver geworden war (Wassergehalt 2,3 *Mol.*); die untere B einer Metazinnsäure, die bei einer schwachen Erwärmung getrocknet und dann wieder einer feuchten Atmosphäre ausgesetzt geworden war (Wassergehalt 1,95 *Mol.*). Dadurch war ihr Absorptionsvermögen etwas verringert. Eine bei 100^0 getrocknete Metazinnsäure hatte wieder mehr von ihrem Absorptionsvermögen eingebüfst.

---

1) J. f. pr. Ch. Bd. 23, S. 333 und 337, und Tab. I.

Der Wert dieser Kurve wurde auf verschiedene Weise kontrolliert.

Zwei Punkte wurden irgendwo auf der Kurve ausgemessen. Dann wurde eine willkürliche *Menge* Metazinnsäure genommen, und eine willkürliche Menge einer Schwefelsäure, die eine solche Stärke besafs, dafs sie aufser der Menge SO_3, die der Abscisse entsprach, noch so viel Schwefelsäure enthielt, als der Ordinate entsprach (auf die Menge Metazinnsäure des Versuches berechnet). Nach dem Zusammenschütteln, bis der Gleichgewichtszustand eingetreten war, wurde die Endstärke bestimmt. Sie ergab sich in beiden Versuchen der gemessenen Abscisse gleich.

Auch wurde festgestellt, dafs, wenn Gleichgewicht erhalten war, eine neue Menge Säure von der gefundenen Endstärke zugemischt werden konnte, ohne dafs mehr absorbiert wurde.

Auch beim roten Hydrogel von MnO_2 wurde gegenüber Lösungen von Kaliumsulfat dasselbe Gesetz bestätigt gefunden. Siebzehn Versuche wurden mit verschiedenen Mengen des Hydrogels, verschiedenen Mengen Flüssigkeit und verschiedener Stärke derselben ausgeführt. Nachdem alle Bestimmungen der absorbierten Menge Salz und der Endstärke der Lösung auf 100 Teile Hydrogel von MnO_2 umgerechnet waren, ergab sich:

Absorbiert *Mol.* K_2SO_4	Endstärke der Lösung 100 *ccm* enthalten *Mol.* K_2SO_4
2,09	2,6
3,02	$3,1^6$
3,40	$3,4^9$
3,21*	$3,8^9$
4,19	$5,2^6$
4,74	$7,9^6$
4,81	$8,4^4$
5,13	$8,8^7$
5,15	$8,8^3$
6,40	$12,4^4$
7,07	$17,1^5$
7,66	$20,6^0$
7,80	$21,8^3$
7,81	$22,7^6$
9,65	$44,5^5$
9,35*	$46,5^0$
10,47	57,9

Wie hieraus deutlich erhellt, entspricht immer einer gröfseren Endstärke eine gröfsere Menge absorbierten Kaliumsulfats. Nur in zwei Versuchen* ist die absorbierte Substanz etwas zu niedrig diese beiden Versuche sind aber mit gröfseren Mengen Lösung angestellt, und ist also wahrscheinlich der Gleichgewichtszustand noch nicht ganz erhalten worden.

Beim letzten Versuch war eine grofse Menge gesättigter Lösung genommen. Die Menge absorbierter Substanz nähert sich also dem Grenzwerte.

Es drängt sich nun die Frage auf, ob sich jetzt schon ein mathematischer Ausdruck für den Gang des Prozesses bei der Bildung einer Absorptionsverbindung aufstellen lasse.

Die Wirkung ist ein Streit zwischen einer Flüssigkeit mit ihrem Auflösungsvermögen, und einem Colloid mit seinem Absorptionsvermögen, gegenüber einer dritten Substanz im krystal-

loidalen Zustande. Bei der Substitution sind zwei Substanzen im Spiele. Bei der Zersetzung eines Salzes kommt noch der Affinitätsfaktor zwischen Basis und Säure dazu.

Der Fall ist *in gewisser Hinsicht vergleichbar* mit dem Streite zweier Flüssigkeiten um eine lösliche Substanz; das Verhältnis zwischen den zwei Konzentrationen im Gleichgewichtszustande, der Teilungskoëffizient, ist auch abhängig von der Konzentration selber (und also nicht konstant) sowie von der Temperatur.[1]) Insofern man die Dichte eines Gases als Konzentration betrachten kann, ist auch der Gleichgewichtsstreit zwischen einem Gase und einer das Gas lösenden Flüssigkeit mit unserem Falle analog.

Betrachtet man nun die Absorptionserscheinung aus einem kinetischen Gesichtspunkte, dann mufs man sagen: sobald der Gleichgewichtszustand erhalten ist, wird in der Zeiteinheit ebensoviel Salz (Säure, Base u. s. w.) aus der Lösung zu dem Colloid übergehen, als umgekehrt von dem Colloid in die Lösung übertreten. Wenn nun das Absorptionsvermögen sowohl wie das Lösungsvermögen konstante Gröfsen wären, dann würde die Gleichgewichts-Gleichung, bei einer bestimmten Temperatur:

$$K' \, \text{Konz.}_{\text{Colloid}} = K'' \, \text{Konz.}_{\text{Lösung}}$$

oder:

$$\frac{\text{Konz.}_{\text{Colloid}}}{\text{Konz.}_{\text{Lösung}}} = K \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

Weil man die Menge Salz, die in der Zeiteinheit aus der Lösung in das Colloid übergeht, der Konzentration der Lösung proportional stellen darf, und ebenso die Menge Salz, die aus dem Colloid in die Lösung übergeht, der Konzentration des Colloids proportional stellt. Das Verhältnis zwischen beiden Konzentrationen wäre also bei sehr verschiedener Endkonzentration dasselbe. Die Kurve, für die zusammengehörigen Endkonzentrationen (des Colloids und der Lösung) konstruiert, würde eine gerade Linie sein.

---

1) Z. B. Bernsteinsäure mit Wasser und Äther.

Siehe Berthelot und Jungfleisch, Ann. Chim. Phys. (4) 26, p. 396 und Hertwig: De verdeelingscoeffizient van Berthelot. Inaugurale Dissertation — Groningen 1878.

Dafs solches bei verdünnten Lösungen und, falls das Absorptionsvermögen des Colloids schwach ist, wie z. B. bei der Kieselsäure *und bei der Ackererde mit Salzlösungen*, *annähernd* der Fall ist, beweisen die Versuche.

Der Koëffizient K variiert nur wenig mit der Veränderung in den zusammengehörigen Konzentrationen. Die End-Konzentration des Colloids wächst oder nimmt ab *annähernd proportional* mit der End-Konzentration der Lösung.

Die Versuche beweisen alle, dafs diese Proportionalität bei steigender Konzentration nicht bestehen bleibt. Die beobachteten Erscheinungen weisen darauf, dafs die absorbierte Substanz, je nachdem sie zu einem höheren Betrage im Colloid aufgenommen ist, dadurch mit abnehmendem Vermögen festgehalten wird. Der Koëffizient K variiert, die beiden Glieder der Gleichung (1) werden komplizierte Funktionen von Konzentration Colloid und Konzentration Lösung. [1])

Wenn also die Konzentration Colloid verdoppelt wird, so wird die Menge Salz, die in der Zeiteinheit aus dem Colloid tritt, mehr als verdoppelt. Bleibt die Menge Salz, die aus dem Wasser in das Colloid übergeht, der Konzentration, Lösung proportional, oder

---

1) Wenn man die Gleichung $\frac{F'(c')}{F''(c'')}$ = Konst. schreibt, so liegt darin die Hypothese, dafs nur eine Konzentration in jeder Funktion als eine veränderliche vorkommt, was noch nicht bewiesen ist. Ich erinnere daran, dafs i. J. 1859 Boedeker eine Gleichuug für die Absorption der Ackererde gegeben hat ($a = a' \sqrt{n}$), welche sich schreiben läfst $\frac{(\text{Konz.}_{\text{Colloid}})^2}{\text{Konz.}_{\text{Lösung}}}$ = Konst., und wobei irrtümlich nicht die Endkonzentration der Lösung, sondern die Anfangskonzentration in Rechnung gebracht ist (J. f. Landwirtsch. 7, S. 48). Rautenberg hat nach dieser Formel den Einflufs der Konzentration auf die Absorption bei seinen Versuchen berechnet und in einigen Fällen eine leidliche Übereinstimmung der bezeichneten Zahlen mit den gefundenen bekommen (J. f. Landwirtsch. 1882, 10, S. 442).

Meine Versuche mit Metazinnsäure und Schwefelsäure stimmen, für beide Serien, ziemlich auf die Gleichung $\frac{(\text{Konz.}_{\text{Colloid}})^5}{\text{Konz.}_{\text{Lösung}}}$ = Konst. . Ich brauche nicht besonders hervorzuheben, dafs dergleichen Formeln und Berechnungen keinen Wert haben.

ändert sich diese Relation einerseits, weil das Wasser die gröfste Menge Salz schwächer bindet, andererseits weil das Colloid das Salz schwächer anzieht, indem dessen Konzentration gröfser ist — dann kommt man zu einer Kurve, wie ich solche aus den Beobachtungen mit Metazinnsäure und Schwefelsäure abgeleitet habe.

Da K' und K'' auch von der Temperatur abhängig sind, würde die Gleichung immer nur für eine Temperatur gültig sein. Man mufs für jede Temperatur eine besondere Kurve konstruieren können.

Wenn das Colloid sich molekular geändert hat, so ist auch sein Absorptionsvermögen geändert, und geben die Beobachtungen dann eine andere Kurve, wie ich das für Metazinnsäure bewiesen habe (siehe Tab. I).

Wenn nun die Absorption unter chemischer Substitution stattfindet, z. B. wenn ein Colloid oder wenn die colloidalen Silikate in der Ackererde aus einer Chlorkalium-Lösung Kali absorbieren in Austausch mit Kalk, dann gilt dasselbe Gesetz, dafs bei verschiedenen Versuchen immer ein Verhältnis besteht zwischen der Endkonzentration des Colloids an Kali und der Endkonzentration der Lösung, wie auch der Anfangszustand war, und dafs also ceteris paribus die Absorption nur von der Endkonzentration der Lösung abhängt. Das erhellt aus den vielen Versuchen von Peters (mit verschiedenen Mengen Erde, verschiedenen Mengen Flüssigkeit von verschiedener Konzentration), von Rautenberg u. A. Die Zunahme der Konzentration des Colloids wächst in viel geringerem Grade, als die Zunahme der Konzentration, weshalb die Absorption sich dann auch bald einem Grenzwert nähert.

Da die Basen absorptiv gebunden sind, so mufs diese Absorptionserscheinung denselben Gesetzen folgen, wie z. B. die Absorption von Schwefelsäure durch Zinnsäure, oder von Kali durch den roten Colloid von MnO_2. Da jedoch hier zwei oder mehr Basen im Colloid sich mit zwei oder mehr Salzen in der Lösung ins Gleichgewicht stellen, so ist das Gleichgewicht ein komplizierteres.[1]) Das

1) Sachsse (in seinem Lehrbuch der Agrik.-Chemie, Leipzig 1888, S. 150 bis 154) hat versucht eine Vorstellung zu geben von dem Einflufs der Menge Erde, der Menge und der Konzentration der Salzlösung auf die Absorption der Ackererde, wozu er die Versuche von Peters mit Chlorkaliumlösung einer näheren Betrachtung unterzieht. Am Schlufs dieser Betrachtung macht er eine Berechnung, die der von ihm gegebenen Vorstellung widerspricht (S. 153 und 154). Als er

Verhältnis zwischen den beiden Endkonzentrationen mufs auch abhängig sein von dem Verhältnis zwischen den Absorptionsfaktoren für die beiden Basen, sowie zwischen den Affinitätsfaktoren der Säure und der beiden Basen, und endlich zwischen den Lösungsfaktoren der beiden Salze.

Wenn eine krystallinische chemische Verbindung (z. B. ein zeolithisches Kalksilikat) mit einer Salzlösung (z. B. einer Chlorkalium-Lösung) behandelt wird, und eine partielle Substitution von Ca

---

die Versuche so geordnet hat, dafs die Menge Erde variabel (100 *g* — 50 *g* — 25 *g*) ist, und die Menge (250 *ccm*) und die Konzentration der Lösung konstant, berechnet er — für drei Serien Versuchen mit verschiedener Konzentration — die absorbierten Mengen Kali auf eine Weise, die darauf hinauskommt, dafs das Verhältnis

$$\frac{\text{Konz.}_{\text{Colloid}}}{\text{Konz.}_{\text{Lösung}}} = \text{Konstante}$$

ist, und vergleicht dann die bezeichneten Werte mit den gefundenen. In den beiden ersten Reihen glaubt er „eine recht nahe Übereinstimmung zwischen berechnet und gefunden zu erblicken“. Diese Berechnung ist unrichtig und steht mit der von ihm gegebenen Vorstellung im Widerspruch. Das Verhältnis der Endkonzentrationen ist nicht konstant. Für jede Serie leitet Sachsse dieses Verhältnis aus dem Versuch mit der gröfsten Menge Erde (100 *g*) ab; nun ist es klar, dafs eine kleinere Menge Erde (50 und 25 *g*) mehr absorbieren mufs, als diesem Verhältnis entspricht, weil in diesem Fall die Endkonzentration der Lösung gröfser bleiben kann. Die absorbierten Mengen weichen dann auch in einem Sinne ab, welcher der oben von mir gegebenen Theorie entspricht. Für die erste Serie, wobei die Konzentration der Lösung eine schwache ist, mufs das Verhältnis annähernd konstant sein; die Berechnung stimmt mit dem Versuch innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler. In der zweiten Serie mit doppelter Anfangskonzentration der Lösung beträgt die Absorption mehr als berechnet; in der dritten Serie mit vierfacher Anfangskonzentration der Lösung ist die Differenz auch wieder gröfser in demselben Sinne:

		Absorbierte Mengen		
		Berechnet	Gefunden	Differenz
1. Serie	50 *g*	90,2 *mg*	87,4 *mg*	— 2^{8} *mg*
	25 „	53,2 „	50,9 „	— 2 „
2. Serie	50 *g*	117,9 *mg*	125,8 *mg*	+ 6^{1} *mg*
	25 „	66,6 „	73,4 „	+ 6^{8} „
3. Serie	50 *g*	180,0 *mg*	198,7 *mg*	+ 18^{7} *mg*
	25 „	90,7 „	120,2 „	+ 29^{5} „

durch K_2 stattfindet, dann ist keine Rede von einer Absorptionsverbindung, sondern von einer chemischen Bindung. Statt eines Absorptionsfaktors K', der mit der gebundenen Menge variiert, ist hier ein chemischer Affinitätsfaktor, der konstant ist, im Spiele. Die Summe der gebundenen Atome Ca und K ist eine konstante. Der Mechanismus der Wirkung ist also ein anderer, als bei den Absorptionserscheinungen. Wenn auch ein Verhältnis bestehen mufs zwischen der substituierten Menge Basis und der Konzentration der Lösung im Gleichgewichtszustande, so mufs dieses Verhältnis doch eine andere Funktion der Konzentration sein, als bei den Absorptionserscheinungen.

Um einen theoretischen Ausdruck für die Relation zwischen der $\text{Konz.}_{\text{Colloid}}$ und $\text{Konz.}_{\text{Lösung}}$ zu erhalten, die bei einer gewissen Temperatur allgemein gültig wäre (also die Art der Funktionen), könnte man sich veranlafst sehen, die obengegebene kinetische Auffassung weiter auszuarbeiten. Man bedenke jedoch, dafs schon für das Gleichgewicht in Lösungen die durch Guldberg und Waage auf kinetische Betrachtungen gestützte Gleichung

$$k' p' q' = k'' p'' q''$$

unzureichend ist, so dafs dieser Weg verlassen werden mufste. Man ist genötigt worden, Ausdrücke aus der mechanischen Wärmetheorie abzuleiten (van 't Hoff[1]), welche noch nicht durch die kinetische Theorie erklärt werden können. Die kinetische Theorie wird also bei den Absorptionserscheinungen noch weniger Hülfe leisten.

Aus der mechanischen Wärmetheorie wird es vorläufig auch nicht möglich sein, das gewünschte Verhältnis abzuleiten. Denn mittelst dieser Theorie thut man nie etwas anderes, als den Zusammenhang nachweisen zwischen Gröfsen, die bei zwei Erscheinungen im Spiele sind. Wenn z. B. eine feste Substanz zwischen zwei Lösungsmitteln verteilt wird, so bringt die mechanische Wärmetheorie den Teilungskoeffizient in Zusammenhang mit dem Einflusse, den die gelöste Substanz auf die Dampfspannung von jeder der beiden Flüssigkeiten ausübt. Den Absorptionserscheinungen können wir

---

[1]) J. H. van 't Hoff. L'équilibre chimique dans les systèmes gazeux ou dissous à l'état dilué. — Archives Neerlandaises des Sciences exactes et natur. T. XX p. 239—302 (1885).

aber keine *zweite Erscheinung* zur Seite stellen, wobei auch ein Colloid vorkommt, das eine gewisse Menge Salz absorbiert hält.

Zur Zeit müssen wir uns, wie ich meine, mit der Beobachtung der Absorptionserscheinungen zufrieden stellen, und ist es angezeigt mit möglichst vielen und verschiedenen Colloiden, bei verschiedenen Temperaturen zu experimentieren.

Zweiter Abschnitt. Anwendung der vorigen Sätze auf die Absorptionserscheinungen in der Ackererde.

Es erscheint mir unentbehrlich, um zu einer Anwendung in Bezug auf die Ackererde gelangen zu können, die verschiedenen Bestandteile derselben vorher soviel möglich zu unterscheiden, insofern sie von colloidaler oder von krystalloidaler Natur sind, und zu versuchen, ihre Wirkung von einander getrennt zu betrachten.

§ 1. Bestandteile der Ackererde.

A. Die nicht colloidalen Bestandteile der Ackererde.

a) Dazu rechne ich: den Quarz, die krystallinischen Fragmente von Silikaten (Feldspat, Mica, Augit u. s. w., einzelne Partikeln von seltenen Mineralen, Topas, Titanit, Magneteisen, krystallinische zeolithische Silikate).

b) Einfache Salze, wie Calciumkarbonat, Phosphate, Chlorüre und Sulfate. Von den drei letzten kommen meistens nur geringe Mengen vor. Der Gehalt an Calciumkarbonat variiert bedeutend. In vielen Böden fehlt er.

c) Daſs das sogenannte krystallinische Aluminium-Kaliumsilikat, das in vielen Thonen vorkommt, und von Schlösing am ersten beobachtet und beschrieben ist,[1]) zu dieser Abteilung zu bringen ist, halte ich für sehr wahrscheinlich; ich darf es aber nicht behaupten. Es zeigt nach dem Eintrocknen nur die gewöhnliche Cohäsion eines Pulvers, nicht die eigentümliche Bildung harter Stücke der colloidalen Tonteilchen.

---

1) C. R. 78 pag. 1438 und 79 pag. 376 und 473. Er fand darin 2 bis 4% K_2O und eine Spur MgO. Ich habe diese „paillettes crystallines“ — die „Reflets de la lumière“ zeigen, und in Wasser sich schneller senken als die amorphen Thonteilchen, und ein „Depôt très miroitant“ bilden, — immer in den neuen Schlammschichten in der Zuidersee beobachtet.

B. Die colloidalen Bestandteile der Ackererde.

a) Die Gewebereste der Pflanzen, die tierischen Reste. Diese lasse ich aufser Betracht, insofern sie noch nicht in humusartige Substanz übergegangen sind.

b) Die Humussubstanzen.

c) Das colloidale Eisenoxyd (oder Oxyduloxyd).

d) Die colloidale Kieselsäure.

e) Die amorphen zeolithischen Silikate, welche durch Verwitterung entstanden sind.

Die Zusammensetzungen der letzteren sowohl, wie die der Humussubstanzen, bedürfen jedoch zuvor einer genaueren Betrachtung.

§ 2. Die Zusammensetzung der amorphen Verwitterungs-Silikate in der Ackererde.

Diese Silikate, deren Anwesenheit die Ackererde zum Thonboden machte, sind colloidaler Natur, gelatinös. Sie bleiben in reinem Wasser eine unbestimmt lange Zeit in Suspension. Sie coagulieren darum durch den Einflufs einer Säure, Basis, oder eines Salzes in geringer Menge, und senken sich dann schnell. Sie bilden hauptsächlich die Feinerde in dem Thonboden; sie haben die Eigenschaft der Colloide oder Hydrogels und trocknen zu harten kompakten Stücken ein.

Ihre Zusammensetzung ist sehr ungenügend bekannt, eben darum weil sie Colloide sind. Sie bilden einen Komplex, der schwer zu entziffern ist. Teilweise werden sie durch Salzsäure zersetzt, und zwar um so mehr, je stärker die Säure ist und Wärme angewandt wird. Starke Schwefelsäure zersetzt sie wohl vollständig. Salzsäure bringt Al_2O_3, Fe_2O_3 (FeO) in Lösung, neben CaO, MgO, K_2O und wenig Na_2O, und scheidet Kieselsäure ab. Ist die Salzsäure verdünnt, so kommt eine gewisse Menge Kieselsäure in Lösung, ist sie stark und heifs, so scheidet sich die freigemachte Kieselsäure fast ganz unlöslich aus. Wird die Behandlung mit Salzsäure (stark und bei Siedehitze) fortgesetzt, dann wird mehr Thonerde gelöst, sowie auch etwas Kali, aber wenig Eisen. Der Kalk und das Eisenoxyd werden schon durch verdünntere Säure fast ganz gelöst. Nach der Extraktion mit starker und heifser Salzsäure

wird durch Schwefelsäure noch Al_2O_3 und etwas K_2O gelöst mit Spuren CaO, MgO, Na_2O.[1])

Man irrt sicher, wenn man glaubt, auf diese Weise eine Trennung des Gemisches oder Komplexes in bestimmte chemische Verbindungen erreichen zu können. Das colloidale Silikat besteht wohl nicht aus einem trennbaren Gemisch von chemischen Individuen. (Siehe darüber später bei den Humussubstanzen.)

Es ist möglich, dafs die Salzsäure erst Basen wie CaO, MgO, Na_2O, K_2O, welche im Colloid absorbiert sind, diesem entzieht. Das Colloid kann ein colloidaler Komplex sein von verschiedenen colloidalen Verbindungen von Aluminiumoxyd und Eisenoxyd mit Kieselsäure, die alkalische und Alkal-Erd-Basen absorbiert enthalten, welche um so schwerer in Lösung zu bringen sind, je mehr davon schon gelöst ist. Welche chemische Verbindungen von SiO_2 mit Al_2O_3 und Fe_2O_3 und auch mit alkalischen Basen schliefslich anzunehmen sind, in Unterscheidung desjenigen Teiles, der nur als Absorptionsverbindung im ganzen Komplex vorkommt, mit anderen Worten: welche chemische Verbindungen als Individuen im Komplex stecken, ist nicht auszumachen. Wenn Lösungen von Kieselsäure, Alkalien, Aluminiumchlorur, Chlorcalcium (oder Chlormagnesium) zusammengebracht werden, erhält man solche colloidale Komplexe, die SiO_2, Al_2O_3, CaO, MgO, K_2O enthalten und Eigenschaften besitzen, die denen des colloidalen Silikats aus dem Thone ähnlich sind, wie die Versuche von Mulder, Rautenberg und namentlich von Lemberg beweisen.[2])

Die colloidalen Silicate in den Thonen können gewifs von verschiedener Zusammensetzung sein. Schlösing bemerkt, dafs gewisse Arten von Kaolin, wenn sie geschlemmt werden, beim Senken nur eine Schicht zeigen, und dafs die Thone dagegen immer sich in mehreren Schichten trennen.[3])

---

1) Siehe meine Analysen von alluvialem Thon aus dem Y und der Zuiderzee. (Bydragen tot de kennis von den alluvialen bodem in Nederland in Verhandelingen der Kon. Akademie van Wetensch. te Amsterdam 1886. Seite 23 bis 33.)

2) Absorptionsversuche mit einem künstlich dargestellten Aluminiumkaliumsilikat und Chlornatriumlösung, und Rückbildung mittelst Chlorkaliumlösung. Zeitschrift der Geol. Gesellschaft 28, S. 574.

3) Chatelier hat Differenzen in den amorphen Thonsilikaten konstatiert durch Beobachtung der Temperatur, wobei sie ihr (über 100^0 gebundenes) Hydrat-

Die oben von einander unterschiedenen Bestandteile der Ackererde sind in natürlichem Zustande nicht lose neben einander; sie bilden kein reines Gemisch.

Die colloidalen Teile haben einen gewissen Zusammenhang. Die colloidalen Silikatteilchen und die colloidalen Humussubstanzen sind mit einander zusammengebacken, und aufserdem haften sie noch an den Quarzkörnern, den krystallinischen Thonteilchen, und an den Fragmenten der krystallinischen Silikate. Es ist bekannt, dafs andererseits die Humussubstanzen das Zusammenkleben der colloidalen Silikatteilchen verhindern. Humussubstanz und Ton bilden mit einander keine so harte Masse als Thon allein, indem der Humus die Thonteilchen umgiebt und das starke Zusammencementieren beeinträchtigt.[1]) Andererseits cementieren Humussubstanzen und Thon die Quarzkörner.[2]) Auch Eisenoxyd, Eisenhumat, Calciumkarbonat u. s. w. cementieren die Teilchen einer Ackererde.

Die Körnerstruktur eines Thonbodens wird hauptsächlich durch die löslichen Salze, besonders das saure Calciumkarbonat hervorgebracht. Die durch die Colloide absorbierten Basen und Salze müssen dabei ihre Bedeutung haben.

Werden die löslichen Salze fortgeschafft, so nimmt der Thon eine andere Struktur an; er wird zu einem Schlamm.

Es kostet viel Mühe, alle Teile eines thonigen Ackerbodens von einander zu trennen. Durch Salzsäure wird das cementierende Eisenoxyd, durch Kali ein Teil der cementierenden Humussubstanz gelöst. Dann mufs noch lange mit Wasser gekocht und alles aufgerieben werden, ehe die Einzelteile alle von einander losgemacht sind, und durch Schlämmen nach ihrem spezifischen Gewicht und ihrer Gröfse geschieden werden können.

---

wasser verlieren, z. B. bei 150°, 250°, 400° bis 1000°, und wobei sie sich unter Abgabe von Wasser modifizieren. Er unterscheidet dadurch die Kaoline von den Halloysiten, welche dieselbe Menge Al_2O_3 und SiO_2 besitzen, aber ungleiche Mengen Hydratwasser; die Pyrophyllite, Montmorillonite u. s. w. (C. R. 1887 Vol. 104 p. 1517. —

1) Le terreau ameublit les terres fortes en accumulant dans l'argile des matières colloidales, qui diminuent sa qualité de ciment (Schlösing).

2) 1 Proc. Humus und wenige Proc. Thon können Sand genügend cementieren, so dafs das trockene Pulver beim Durchfeuchten wieder die für eine Ackererde nötige Kohäsion bekommt (Schlösing).

§ 3. Die Humussubstanzen.

Die Humussubstanzen, sowohl die aus Pflanzenüberresten in der Natur gebildeten, als auch solche, die durch Einwirkung von Säuren oder Basen auf Kohlehydrate dargestellt sind, besitzen keine einfache Zusammensetzung. Alle Anstrengungen, welche man gemacht hat, um sie durch Lösungsmittel, Wasser, Alkohol, Säuren, Alkalien — durch Abscheiden aus ihren Lösungen mittelst einer Säure, oder mittelst Metallsalze (als Kupferverbindung, Bleiverbindung etc.) — in chemische Individuen zu trennen, sind resultatlos geblieben. Gëinsäure, Krensäure, Apokrensäure, Ulmussäure, Humussäure, Ulmin und Humin sind keine einheitlichen Substanzen, und die dafür gegebenen Formeln haben keinen Wert. Dieselben sind amorph und colloidaler Natur, aus colloidalen Substanzen durch chemische Umsetzungen, Spaltungen, Wasserabspaltungen und Oxydationen entstanden, und haben aufserdem molekulare Modifikationen erlitten. Da alle diese Änderungen in verschiedenem Mafse, je nach den zeitlichen Umständen von Feuchtigkeit, Luftzutritt, Temperatur, Licht und wahrscheinlich auch von gewissen Fermenten, abhängig sind, so trifft man die Humussubstanzen in der Natur in allen Stadien an. Die braunen (ulminartigen) scheinen mehr Oxydation erlitten zu haben, als die schwarzen (huminartigen), so besonders die in Wasser löslich gewordene sogenannte Apokrensäure; wenigstens können die braunen Substanzen aus den schwarzen allmählig erhalten werden, wenn sie in der Erde im feuchten Zustande dem Zutritt der Luft ausgesetzt werden (Mulder). Durch Reduktion mit naszierendem Wasserstoff kann die braune Apokrensäure in eine farblose Krensäure umgesetzt werden.

Modifikationen von Humussubstanzen, wobei sie (wenigstens nach den bisher gemachten Analysen) dieselbe empirische Zusammensetzung behalten, sind oft beschrieben worden. Berzelius sprach schon von einer löslichen und unlöslichen Apokrensäure [1]), Mulder meinte, dafs den, aus Humin und Ulmin durch lange Behandlung mit Kalilösung entstandenen, Humussäure und Ulmussäure dieselben empirischen Formeln zukommen, wie dem Humin und Ulmin.

---

1) Mulder sagt: Die braune Apokrensäure existiert in zwei Formen, eine in Wasser leicht lösliche und schwer lösliche. De Scheik. d. bouwb. aarde. I. S. 462.

Nicht allein dafs die Humussubstanzen in der Natur ein amorpher Komplex von Zersetzungsprodukten der Kohlehydrate, Eiweifssubstanze u. s. w. sind, sie enthalten dabei auch immer Ammoniak und mineralische Bestandteile mehr oder weniger stark gebunden.

Der natürliche Humus ist stickstoffhaltig (3 bis 4 %), und ein Teil davon kann als Ammoniak durch Kali ausgetrieben werden, durch Behandlung mit stärkerer Kalilösung wird unzweifelhaft Ammoniak neu gebildet.[1]) Wenn aus Humus durch Wasser ein löslicher Teil angezogen wird, so findet man diese gelöste Substanz immer ammonhaltig, und auch wenn sie wieder aus der Lösung durch irgend ein Mittel (worüber unten) abgeschieden ist, hält sie noch Ammoniak zurück.

Der Humus enthält Mineralbestandteile gebunden. Wenn das Moor analysiert wird, ergiebt es sich schon, dafs die alkalischen Basen für den gröfsten Teil notwendig an Humussubstanzen gebunden sein müssen, denn es fehlen minerale Säuren; die Kohlensäure der Karbonate mufs also durch die sogen. Humussäuren ausgetrieben sein. Ich gebe das folgende Beispiel der von mir analysierten Aschen zweier Muster reinen Niederungsmoore, die ich selbst aus den Mooren bei Gouda (Süd-Holland) gesammelt habe: Dieses Moor ist verhältnismäfsig sehr arm an eingemischtem Thon oder Sand, insbesondere von dem Fundort II, die Basen können also nur in geringer Menge aus Silikaten herkömmlich sein:

---

1) Als sogenannte Humussäure aus Ackererde, Moor, vermodertem Holz, mit Kalilösung eingedampft, der Rückstand wieder gelöst und mit einer Säure coaguliert und dann getrocknet und analysiert wurde, erhielt Mulder noch 1,8 % Stickstoff. Mit stärkerer Kalilösung entwickelte diese letzte Substanz wieder Ammoniak, welche also aus den Amidverbindungen in der Humussubstanz neu gebildet war.

Als Jongbloed auf Mulder's Anregung Gartenerde drei Jahre lang der feuchten Luft im Freien ausgesetzt hatte, so dafs alle organische Substanz vollständig humifiziert war, enthielt sie nach Behandlung mit Kali und Auswaschen noch 0,81 % N.

Dafs jedoch eine Humussubstanz auch frei von Abkömmlingen der Eiweifsstoffe zu erhalten ist, bewies Mulder dadurch, dafs er in einem braunen Hochmoor-Torf aus Friesland mit Sodalösung eine Humussäure auszog, die nur eine Spur Stickstoff enthielt.

	I. Auf 1,3 *m* Tiefe unter der Oberfläche	II. Auf 2,7 *m* Tiefe unter der Oberfläche
Aschengehalt	13,0 %	9,3 %
Kieselsäure, Silikate und Eisenoxyd	6,5³ %	4,6⁶ %
Lösliche Salze und Alkal.-Basen .	6,4¹ %	4,6⁴ %

Äquivalent-Berechnung.

	%	Äq.	%	Äq.
SO_3 . .	1,28	4,2⁰ [1])	0,54 [1])	1,3⁵
Cl . . .	0,11⁵	0,3²	0,06	0,1⁷
P_2O_5 . .	0,05	0,2¹ [1])	0,05 [1])	0,2¹ [1])
		Summa 4,7³ *Äq.* Säuren		Summa 1,7³ *Äq.* Säuren

	%	Äq.	%	Äq.
CaO . .	4,35	15,5	3,50	12,5
MgO . .	0,41	2,0⁵	0,31	1,5⁵
K_2O . .	0,07	0,1⁵	0,06	0,1³
Na_2O .	0,19	0,6¹	0,12	0,4³
		Summa 18,3¹ *Äq.* Basen		Summa 14,6 *Äq.* Basen

Also mehr an Basen	13,5⁸ *Äq.* = ³/₄ der Alkal. Basen	12,9 *Äq.* = ⁹/₁₀ der Alkal. Basen.

Dreiviertel oder mehr der alkalischen Basen sind also an Humus gebunden.

Löslichkeit der Humussubstanzen. Je nach dem Verlauf des Humifizierungsprozesses ist mehr oder weniger in Wasser (oder in Alkohol) lösliche Humussubstanz gebildet. Der schwarze Humus enthält davon wenig, der braune etwas mehr; vermodertes Holz verhältnismäfsig am meisten (sogenannte Apokrensäure). Durch Behandlung mit verdünnten Säuren, Alkalien oder Alkalikarbonaten wird weiter eine neue und gröfsere Portion Humus gelöst. Wird die alkalische Lösung mit einer Säure gefällt, dann ist dieser Niederschlag nach dem Auswaschen der Säure (so viel als möglich) teilweise in Wasser löslich, teilweise unlöslich (sogen. Humus- und Ulmussäure).

---

1) Die Phosphorsäure ist mit in Rechnung gezogen, obgleich sie im Moor wohl an Eisenoxyd gebunden vorkommt.

Diese Schwefelsäure war als Sulfat anwesend. Eine kleine Menge Pyrit und der freie Schwefel sind besonders bestimmt worden:

	I.	II.
Pyrit . . .	0,09 %	Spur
Schwefel . .	1,3 „	1,0 %

Wenn man die gemachten Beobachtungen zusammenstellt, so ergiebt sich freilich, dafs Humussubstanzen existieren, die an und für sich in Wasser löslich sind, ja dafs einzelne durch colloidale Membranen bei der Dialyse hindurchgehen,[1]) aber meistens ist die Löslichkeit eine colloidale, das heifst, wenn sie sich lösen, bilden sie eine opalisierende Flüssigkeit; oft hängt die Löslichkeit auch von kleinen Mengen Alkali oder Ammoniak ab; oft können sie durch Einflufs einer kleinen Menge Säure oder Salz abgeschieden oder durch Trocknen sowie auf andere Weise in eine unlösliche Modifikation umgeändert werden, wie das bei colloidalen Substanzen im allgemeinen vorkommt, z. B. Kieselsäure. Darum eben ist es eine vergebliche Mühe gewesen, auf diese Weise die Humuskomplexe in bestimmte Körper von bestimmter Zusammensetzung trennen zu wollen. In dieser Hinsicht sind sie den Eiweifssubstanzen analog, die auch colloidaler Natur sind. Die Unterscheidung und Trennung von Albumin, Paraalbumin, Metaalbumin, Kaseïn, Lactoproteïn, Paraglobulin u. s. w. steht auf keinem sicheren Boden; sehr kleine Mengen Alkali, Säure oder Salze, die schwer fortzuwaschen sind, haben grofsen Einflufs auf Coagulierbarkeit durch Erwärmung, Löslichkeit u. s. w. Die Modifikationen, die durch Einwirkung der Wärme oder durch Reagentien hervorgebracht werden, sind das eine Mal umkehrbar, das andere Mal nicht. Alle Unterscheidungsmerkmale sind hinfällig[2]) zur Konstatierung chemischer Individuen.

---

1) Petermann, Centralblatt f. Agrikulturch. 1883, S. 361.

2) Je nachdem man bei einer Eiweifssubstanz in dem Serum, in der Milch, Pflanzensaft u. s. w., die Aufeinanderfolge der Behandlung durch Wärme, mit verdünnten Säuren, Basen, Salzen, wechselt, kann man nach Belieben aus dem verschiedenen Verhalten der Präzipitate oder Filtrate auf neue Substanzen schliefsen.

Lehrreich in dieser Hinsicht sind die Untersuchungen von E. Duclaux über die Eiweifssubstanzen der Milch, besonders die Beweisführung, dafs weder Albumin, weder Laetoproteïn neben Kaseïn angenommen werden können, und dafs nur *eine* Eiweifssubstanz in der Milch vorkommt.

Über die Eiweifsstoffe im allgemeinen spricht er sich aus wie folgt: „A l'état de solution parfaite les matières albuminoides se confondent; à l'état muqueux ou solide, elles diffèrent lorsque entrent en jeu des questions d'agrégations moléculaires.“

Duclaux. Le lait, Etudes chimiques et biologiques, Paris 1887, p. 62—99.

Viele gelöste Humussubstanzen (sogenannte Apokrensäure, Humussäure, Ulmussäure) zeigen die Eigenschaften der Hydrogels. So enthielt ich aus den Wurzelstöcken und den Haaren einer aus Niederländisch-Ostindien eingeführten Farrnsorte (Penghwar Djambi oder Cibotium Cumingii[1]) durch Ausziehen mit Alkohol oder mit Wasser eine braunrote Lösung einer Humussubstanz, die in wässeriger Lösung gröfstenteils durch eine kleine Menge Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure, nicht aber durch Essigsäure coagulierte; auch durch Salze, wie Kaliumsulfat, Chlorammonium wurde sie gefällt. Der durch Wasser gelöste Stoff, durch Eindampfen der wässerigen Lösung erhalten, war ammoniakhaltig; war dieselbe durch Säuren coaguliert und soviel als möglich ausgewaschen, dann war der Niederschlag noch nicht ammoniakfrei. Die durch Alkohol gelöste Substanz war in trockenem Zustande ein dunkelrotbraunes Pulver von nicht konstanter Zusammensetzung.[2]) Ich werde diese letzte der Kürze halber unten Hs nennen.

Ebenso wie Kieselsäure und Zinnsäure könnten diese Humusstoffe durch eine kleine Menge Alkali oder Ammoniak wieder in Lösung gebracht werden. Wenn sie durch eine Säure oder ein Salz coaguliert sind, lösen sie sich wieder, sobald die Säure oder das Salz ausgewaschen sind.

Von derselben Art sind ohne Zweifel die in Alkohol löslichen Phlobaphen aus Pinus sylvestris und die Humussubstanzen aus trockenen Rinden von Platanus acerifolius, China flava, Betula alba erhalten.[3])

Dieselben colloidalen Eigenschaften zeigen die Substanzen, welche durch Wasser oder durch verdünnte Alkalien aus ver-

---

1) Diese Haare sind eines der ausgezeichnetsten Mittel zum Blutstillen bei Verwundungen.

2) Die Elementaranalyse gab mir keine konstante Zahl. Der Kohlenstoffgehalt (von drei Bereitungen) schwankte zwischen 58,5 und 59,3, der Wasserstoffgehalt zwischen 4,0 und 4,4. (Bei 100^0 getrocknet.) Aus der Bleiverbindung wieder abgeschieden, ergab sie wieder 58,7—59,9 C und 4,2 bis 4,8 $^0/_0$ H (von sechs Bereitungen). Ungefähr dieselben Zahlen erhielt Mulder für Humussäure aus schwarzem Torf. Dettmer (L. V.-St. Bd. 14, S. 248) bekam dieselben Zahlen für seine Humussäure, die er nach langwieriger und wiederholter Reinigung fast stickstofffrei und aschenfrei gemacht hatte: 59,5 bis 60 $^0/_0$ C und 4,2 bis 4,9 $^0/_0$ H.

Stähelin und Hoffstetter, Ann. Ch. u. Ph. LI, S. 67.

modertem Holze, aus Gartenerde, Moor u. s. w. angezogen werden; nur sind sie dann von schmutziger Farbe. Die durch ein Alkali gelöste und durch eine Säure coagulierte Substanz löst sich nach dem Auswaschen zum Teil wieder auf, und diese Lösung ist eine colloidalartige.

Diese Humussubstanzen bilden Absorptionsverbindungen mit Säuren und Salzen, am leichtesten jedoch mit Basen, weshalb man sie früher Humussäuren genannt hat. Auch bei diesen letzten darf man keine gewöhnlichen chemischen Verbindungen erwarten; die Verbindungen sind wohl noch Absorptionsverbindungen, in variierenden Verhältnissen, von den oben beschriebenen Faktoren abhängig.

Was die unlöslichen Humussubstanzen anbetrifft, so können sie aus Lösungen von Alkalien oder Alkalisalzen mit schwachen Säuren eine gewisse Menge Alkali aufnehmen.[1])

Die gelösten bilden mit den Alkalien lösliche Komplexe. Durch Alkohol können sie abgeschieden werden. So erhielt ich aus der alkoholischen Lösung von der Substanz Hs mit alkoholischer Kali-Lösung einen schwarzbraunen Niederschlag einer Kaliverbindung von unbestimmter Zusammensetzung, ebenso wie man solche unbestimmte Niederschläge erhalten kann aus einer Lösung von Zinnsäure oder Metazinnsäure durch Kali oder Natron (Frémy, Weber, Musculus u. s. w.), und welche erst dann einer chemischen Formel entsprechen, nachdem sie sich in eine krystallinische Substanz umgewandelt haben. Merkwürdig ist es, dafs umgekehrt die Löslichkeit der Substanz Hs in Alkohol erhöht wird durch eine Säure. Da Mulder ähnliches erwähnt[2]) für die Humussäure, die er aus Ackerhumus ausgezogen hatte, darf man wohl annehmen, dafs die Komplexe vieler Humusstoffe mit einer Säure in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich sind.

Die löslichen Humussäuren, die im Stadium der sogenannten Krensäure und Apokrensäure sich befinden, können nun auch solche lösliche Molekularkomplexe mit Ammoniak (oder Alkalien)

---

1) Sachsse spricht noch von neutralen Salzen der Humussäuren, z. B. neutralen unlöslichen Kalksalzen im Boden (Lehrbuch der Agrik.-Chemie 1888, S. 120). Wenn solche neutral reagieren, beweist dies nur, dafs ihnen der Lackmusfarbstoff die alkalische Base nicht zu entziehen vermag.

2) Scheik. der bouwb. aarde I, S. 438.

sowie mit verschiedenen unlöslichen Basen, CaO, MgO, FeO, Fe_2O_3, MnO u. s. w. bilden. Darum kann das braune Moorwasser in der Natur Eisen gelöst enthalten. Ich habe oft beobachtet, dafs der salzsaure Auszug eines thonigen Moorbodens (von überschüssiger Salzsäure befreit) mit Ammoniak keinen Niederschlag gab; alles Eisenoxyd und alle Alaunerde wurde durch die grofse Menge Humussubstanzen (welche durch Salzsäure gelöst worden waren) und das Ammoniak in Lösung gehalten.

In Wasser unlösliche Verbindungen der sogenannten Humussäuren mit alkalischen Erden und Metalloxyden werden erhalten, wenn die wässerige oder die alkalische Lösung einer Humussubstanz mit einer Lösung von den Hydraten der alkalischen Erde oder der Salze von alkalischen Erden und Metalloxyden (Salze von Cu, Pb, Hg_2, Fe, Sn, Ag) versetzt wird. Auch diese Verbindungen sind colloidaler Natur, von wechselnder Zusammensetzung. Die Humussubstanz in wässeriger Lösung präzipitiert schon durch eine kleine Menge des Salzes, weil sie dadurch schon coaguliert, und nun vermag sie aufserdem von der Basis oder von dem Salze eine gewisse Menge durch Absorption zu binden.

Selbst eine ungelöste Base im Hydrogelzustande vermag Humussäure zu fällen. Hydrogel von Alaunerde präzipitierte die Substanz Hs aus ihrer wässerigen Lösung.[1])

Die Einwirkung von Bleizuckerlösung auf Lösungen von Humussäuren (wässerige oder alkoholische) ist in dieser Hinsicht lehrreich. Essigsäure wird dabei frei. Die Zusammensetzung des Niederschlags ist oft durch Analysen bestimmt und immer inkonstant befunden. So macht es einen Unterschied, ob die Bleilösung in die Humuslösung gegossen wird oder umgekehrt, weil dabei jeden Augenblick die Lösung einen anderen Gehalt hat an Bleizucker und weil schon wenig Bleizucker eine gröfsere Menge Humus zu coagulieren vermag. Die alkoholische Lösung der Substanz Hs mit alkoholischer Lösung von Bleizucker ergab nur Präzipitate, deren Bleioxydgehalt (in der mit Alkohol abgewaschenen und bei 100^0 getrockneten Verbindung) differierte zwischen 43 und

---

1) Es ist merkwürdig, dafs eine Sublimatlösung die Lösung der Humussubstanz Hs nicht fällte. Wie fast immer reagierte das Sublimat auch in diesem Fall abweichend von den anderen schweren Metallsalzen.

Auch Berzelius erwähnt solches für Krensäure und Apokrensäure.

und 52 pCt. (43,4—47,0—48,1—49,2—50,7—52,1 pCt.). Auch die daraus durch H_2S abgeschiedene Humussubstanz gab bei der Elementaranalyse inkonstante Zahlen (s. oben S. 112). Die Analysen der sogenannten Bleihumate, Kupferhumate u. s. w. haben keinen Werth für die Berechnung einer Formel.[1]) Das Molekulargewicht daraus zu berechnen ist ungereimt. Ob eine eigentliche chemische Verbindung zwischen Humussäure und einem Metalloxyd stattfinden kann, und welche, oder ob eine chemische Verbindung in dem colloidalen Komplex verborgen ist, das können wir bis jetzt nicht feststellen.

Es mufs ja noch untersucht werden, ob nicht vom ganzen Metallsalze ein Teil in die Verbindung eingeht. Es ist dies wahrscheinlich, da dies auch bei den Eiweifssubstanzen stattfindet. Wird ein sogenanntes Alkalihumat mit einem Metallsalze präzipitiert, so geht auch Alkali in die Verbindung über. Als die Bleiverbindung oder die Kupferverbindung von der Substanz Hs mit H_2S zersetzt und die wässerige Lösung derselben eingedampft wurde, enthielt der Rückstand noch Ammoniak. Auch Mulder hat Ammoniak in den Absorptionsverbindungen gefunden, welche er erhielt durch Fällen von ammoniakalische Lösung einer Humussubstanz mit Lösungen von alkalischen Erden, von Eisen, und von Mangan. Von einer gewöhnlichen chemischen Verbindung kann bei allen diesen Komplexen keine Rede sein.

---

1) Man findet die meisten erwähnt bei Mulder: Chemie der Ackerkrume (1860, Holländische Ausgabe, I, S. 409—417). Mulder berechnet 4 PbO aus einem Gehalt von 44,7 % PbO. Diese Berechnungen und auch die Berechnungen des Wassergehaltes, (7 H_2O, 19 H_2O u. s. w.) sind ganz willkürlich

Dettmer (1871) berechnet für seine Humussäure (s. S. 112) ein Molekulargewicht aus der Silberverbindung ($C_{60}H_{54}O_{27}$), (was schon willkürlich ist) und meint, dafs diese Analysen einer Ammoniakverbindung (6 NH_3), einer Kalk-Ammon-Verbindung (3 Ca, 2 NH_3) und einer Eisen-Ammon-Verbindung (1 Fe_2, 2 NH_3) Zahlen geben, die diesem Molekulargewicht entsprechen. Dafür fehlt jedoch jeder Beweis. Wenn man ein so hohes Molekulargewicht annimmt (1206), so kann für eine Menge von weniger als 10 % an Basis immer eine darauf stimmende Formel berechnet werden. Dazu kommt noch, dafs seine Formeln berechnet sind aus einer unvollständigen Analyse (es wurden nur Stickstoff und der mineralische Bestandteil bestimmt) und zwar von einer kleinen Menge Substanz von einer einzelnen Bereitung. Es ist zu verwundern, dafs diese und viele dergleichen Resultate kritiklos in die Handbücher übergehen. Heiden: Düngerlehre, 2. Aufl., 1879, I, 1., S. 50. — Sachsse: Lehrb. Agrik. Ch., S. 130 (1888).

§ 4. Die Absorptionserscheinungen durch die verschiedenen Bestandteile einer Ackererde hervorgebracht.

A. Die krystallinischen Silikate.

Wenn im Boden krystallinische Silikate vorkommen, können dabei solche sein, die aus Salzlösungen Basen unter Auswechslung absorbieren. Diese Erscheinung gehört ja zu den bekannten metamorphischen Bildungen. Es genügt zu verweisen auf die zahlreichen und wichtigen Untersuchungen von Lemberg,[1]) der z. B. Leucit in natronhaltigen Analcim umsetzte durch Behandlung mit Chlornatriumlösung, und nachher diese Reaktion durch Chlorkaliumlösung wieder umkehrte — und der aufserdem im Zeolithe die Wassermoleküle durch Kali ersetzte mittelst einer Behandlung mit Kali oder Kaliumkarbonat. Wir können solche Wirkungen in einem heterogenen System durch die Formel für partielle Reaktionen vorstellen, wobei ein gewisser Gleichgewichtspunkt, abhängig von Konzentration, Temperatur, und einem gewissen Affinitätsfaktor (der wieder von der Temperatur abhängig ist) erhalten wird:

$$(SiO_2)^a (Al_2O_3)^b (Na_2O)^c + 2\,c\,KCl\,aq \rightleftarrows (SiO_2)^a (Al_2O_3)^b (K_2O)^c + 2\,c\,NaCl\,aq$$

Für die Einwirkung von Natron auf Kryolith:[2])

$$Al_2Fl_6 \,.\, 6\,NaFl + 6\,NaOH\,aq \rightleftarrows 12\,NaFl\,aq + \frac{Al_2O_3 \,.\, nH_2O}{Coll.}$$

Diese Reaktionen[3]) lassen sich vervollständigen, wenn man das Verwechslungsprodukt entfernt, und die Substanz wiederholt mit neuer Lösung behandelt.

Dafs diese Reaktionen von den Absorptionen unterschieden werden müssen,[4]) habe ich oben entwickelt (siehe Seite 103). Sie treten bei den Absorptionsversuchen mit Ackererden nicht in den Vordergrund.

---

1) Zeitschrift der deutschen geol. Gesellschaft, 28 u. 29.

2) Christensen 1887. J. pr. Ch. 35. S. 175.

3) Dazu gehören die Beobachtungen von Ullik, von Eichhorn u. a., über die Einwirkung von Alkalisalzlösungen auf Basaltwacke, Schiefer, Zeolithen wie Stillit, Chabasit, Phonolith u. s. w. Landw. Vers.-Stat., 23, S. 345. — Landw. Jahrb. 4.

4) O. Kellner findet sich gezwungen, bei diesen Erscheinungen die in Silikaten austauschfähigen Basen als absorptiv gebunden zu betrachten, weil er anders seinen Ansichten über die Absorptionsvorgänge untreu werden müsse. Landw. Vers.-Stat. Bd. 23, S. 263.

B. Kieselsäure im Ackerboden.

Insofern Hydrogel von SiO_2 in der Ackererde vorkommt, kann dieser absorbieren KOH, NaOH, NH_3, CaO, MgO aus Lösungen der Hydrate und aus Lösungen von Salzen mit schwachen Säuren. Wenn die Erde trocken geworden ist und dann mit solchen Lösungen versetzt wird, so sättigt sich die Kieselsäure mit Wasser und absorbiert dabei auch die gelösten Substanzen. Diese Absorption wird aber nicht beobachtet — wie oben (S. 75) erklärt ist.

Ist die Erde reicher mit Wasser gesättigt, so mufs eine geringe Absorption aus der Lösung bemerkbar sein, wenn die Menge freie Kieselsäure bedeutend ist. Das ist aber bei Ackererden wohl selten der Fall. Wird eine thonige Ackererde mit Salzsäure behandelt, dann bleibt aus den zersetzten colloidalen Silikaten viel Kieselsäure-Gel beim Thon zurück, besonders wenn die Salzsäure stark und heifs war. Nach Auswaschung der Salzsäure zeigt die Erde dann ein starkes Absorptionsvermögen für alkalische Basen, welche als Hydrate oder als Salze mit schwachen Säuren in Lösung sind. Ich habe früher diese Absorptionen eingehend untersucht und bewiesen, dafs sie der Kieselsäure zuzuschreiben sind. (Landw. V.-St. XXIII, S. 265—298, Versuche XXXVII—L.) Hat diese Kieselsäure Kali, Natron, Kalk u. s. w. aufgenommen, dann kann die Erde, mit anderen Salzlösungen zusammengebracht, wieder von neuem Absorptionen unter Auswechselung hervorbringen (Versuche XXII—XXVIII).

C. Eisenoxyd im Ackerboden.

Der Hydrogel von Fe_2O_3 oder $Fe_2O_3\,(FeO)^x$ mufs dieselben Erscheinungen hervorbringen, wie die Kieselsäure; die Absorption von vollständigen Salzen ist jedoch beträchtlicher, als bei der Kieselsäure. Aus Ammonsalzlösungen können Säuren absorbiert werden. Die Menge des freien Eisenoxyds ist jedoch nicht so grofs, dafs ihre Wirkung bei den Absorptionsversuchen deutlich zum Vorschein kommt.

D. Colloidale Silikate im Ackerboden.

Diese können ungezweifelt freie Alkalien, freie alkalische Erden und Ammoniak aus einer Lösung absorbieren.

Weiter geben sie die bekannten Substitutionen, wenn sie mit Lösungen von Salzen in Berührung treten. Über die Faktoren, von welchen die Bildung des Gleichgewichts abhängig ist, habe ich im ersten Abschnitt (siehe § 6) gehandelt.

Zu diesen Faktoren gehört nicht allein die Masse, sondern auch die Zusammensetzung des colloidalen Silikates, wovon das Absorptionsvermögen abhängig ist. Über diese Masse und diese Zusammensetzung wissen wir sehr wenig. Aufserdem ist es wahrscheinlich, dafs, wenn das colloidale Silikat mit gleichem Absorptionsvermögen in verschiedenen Böden vorkäme, dieses nicht immer in demselben Grade der Sättigung (gegenüber der Lösung eines Salzes von einer gewissen Konzentration) sich befände, was die Basen anbetrifft, die es schon absorbiert hält.

Kali wird durch die Ackererde am stärksten gebunden und mithin auch am stärksten aus Salzlösungen absorbiert, unter Austausch mit äquivalenten Mengen Kalk, Natron, Magnesia. Wenn ein Boden je mit Lösungen eines Kali-, Magnesia-, Natron- oder Kalk-Salzes von äquivalent gleicher Konzentration behandelt wird, so mufs die Endkonzentration der Lösung für das Kalisalz geringer sein, als für das Magnesiasalz, und für das letztere wieder geringer, als für das Natron- und Kalksalz; denn das Kali ist am stärksten im Colloid gebunden, und die Rückwirkung der gelösten Kalk- und Natronsalze ist die schwächste. Dies läfst sich auch folgendermafsen ausdrücken: Die Rückwirkung eines gelösten Kalksalzes u. s. w. auf das absorbierte Kali ist schwächer, als die Rückwirkung eines gelösten Kalisalzes auf den absorbierten Kalk.

Daher kommt, dafs unter sonst gleichen Umständen (von Temperatur, Volum und Konzentration der Lösung) gröfsere Mengen CaO, Na_2O, MgO aus den colloidalen Silikaten der Ackererde mit K_2O in den Salzlösungen auswechseln, als umgekehrt K_2O mit CaO, Na_2O und MgO.

Die Menge Substanz, welche ein gleiches Gewicht der colloidalen Silikate absorbiert, wächst mit zunehmender Stärke und zunehmendem Volum der Lösung, weil die Endlösung stärker bleiben kann, erreicht aber bald eine Grenze. Stellt man die Resultate der Versuche, nämlich die Endkonzentrationen des Colloids und der Lösung graphisch zusammen, so mufs die Kurve asymptotisch mit der Achse der Lösungsstärke verlaufen.

Dafs diese Kurve im Anfang eine geringe Krümmung hat und fast gerade steigt, läfst sich erwarten. Für verdünnte Lösungen ist die gebundene Menge annähernd proportional der Lösungsstärke; die Erscheinung der Absorption ist fast noch eine additive. Jedoch, sobald die Lösungen stärker werden, wird abnehmend mehr ausgewechselt, und die Endstärken müssen viel mehr zunehmen, als die ausgewechselten Mengen Base. Die Kurve krümmt sich also. Theoretisch ist die *Grenze* der Absorption nie zu erreichen. Irrtümlich wird oft von der absoluten Sättigung der Ackererde mit einer absorbierbaren Base gesprochen. Diese Sättigung ist nur relativ; sie gilt nur gegenüber einer Lösung. Praktisch mufs jedoch ein Grenzwert im Colloid mit Hilfe einer gesättigten oder schon einer starken Lösung der absorbierbaren Substanz erhalten werden. So ist die Zunahme von z. B. absorbiertem Kali oder Ammoniak bei steigender Konzentration der Kalisalz- oder Ammonsalz-Lösung bald so gering, dafs die bestimmbare Grenze erreicht ist. In dieser Hinsicht sind vor kurzem einige Versuche durch Kellner bekannt gemacht.[1]) Er behandelte vier Erdproben (vulkanischer Boden, lehmiger Sand, feinsandiger Alluvialboden und lehmiger Sand aus Granit entstanden) mit Salmiaklösungen von 10, 15, 20, 25 %. Es ergab sich, dafs die Auswechselung von Ammon gegen andere Basen schon zwischen 10 und 15 pCt., ja selbst bei 10 pCt., eine maximale war.

Ist eine Erde mit K_2O u. s. w. gesättigt worden, dann ist es selbstverständlich, dafs man die neu absorbierte und einen Teil der schon vorhandenen wieder durch andere Basen ersetzen kann, wenn man die Erde nur wiederholt mit einer Lösung eines anderen Salzes behandelt. Denn das ausgelöste Kali wird jedesmal beseitigt und kann also keinen rückwirkenden Einflufs mehr ausüben. Auch wird die Endstärke der Lösung an Kali jedesmal geringer und also ihre Rückwirkung schwächer. Das ist bei Absorptionsversuchen wiederholt beobachtet und zum Überflufs noch durch Kellner[2]) bestimmt, indem er die vier oben erwähnten, erst mit Kali gesättigten Erden mit einer (warmen) Lösung von Salmiak mehrmals behandelte und dadurch alles rein absorbierte Kali,

1) Landw. Vers.-Stat. 1887, Bd. XXXIII, S. 349—370.
2) Landw. Vers.-Stat., Bd. XXXIII, S. 359.

neben einem Teil des ursprünglich in den colloidalen Silikaten der Erde anwesenden Kali in Lösung bekam — alles unter Auswechselung mit Ammoniak.

Man darf daher nicht sprechen von einer bestimmten Löslichkeit einer absorbierten Substanz in Wasser oder in einer Salzlösung. Diese Löslichkeit haben verschiedene Beobachter zu bestimmen versucht. Die Zahlen haben aber keinen Wert. Die Löslichkeit nimmt ab, je nachdem aus dem colloidalen Silikate mehr fortgelöst ist.

Dafs Salze von Na, Ca, NH_4 die Absorption von Kali aus einer Salzlösung herabdrücken, wie Ullik und Tuxen[1]) noch zum Überflufs bestimmt haben, ist selbstverständlich. Ihre Gegenwart befördert die umgekehrte Reaktion, sie bringen wieder Kali in Lösung. Dafs Natronsalze die scheinbare Absorption von Phosphorsäure aus einer Phosphatlösung fördern, ist auch leicht zu erklären; denn sie bringen durch Auswechselung Kalk und Magnesia in die Lösung, welche mit dem löslichen Phosphat einen Niederschlag von Calcium- und Magnesiumphosphat geben.

Absorption ohne Auswechselung durch colloidale Silikate.

Eine wichtige Frage bleibt es, ob colloidale Silikate krystalloidale Substanzen ohne Auswechselung absorbieren können. Dafs sie colloidale Substanzen binden können, wie Humussubstanz, Gerbsäure u. s. w. ist bekannt, aber von krystalloidalen Substanzen ist eine Absorption nur erwiesen für alkalische Basen.

Das Absorptionsvermögen für Säuren, Salze u. s. w., wenn es besteht, kann nicht grofs sein. Immerhin hätte dann durch so viele Beobachter, bei ihren zahlreichen Absorptionsversuchen mit Salzen (Chlorüren, Sulfaten, Nitraten der alkalischen Basen) nicht immer die Säure fast unverändert im Filtrate zurückgefunden werden können. Auch das Kaolin bietet dafür einen Beweis; dieses Silikat ist sehr arm an austauschbaren Basen und zeigt darum nur eine geringe Absorption bei Behandlung mit Lösungen von alkalischen Salzen; wenn also eine einigermafsen bedeutende Absorption des ganzen Salzes stattfand, dann würde dieselbe in diesem Falle viel besser bemerkbar gewesen sein, als bei den Versuchen

1) Landw. Vers.-Stat., 1879, Bd. XXIII, S. 347 und 1882, Bd. XXVII, S. 107.

mit Ackererde. Das war aber nicht der Fall [1]) (Rautenberg, v. B.). Es läfst sich also mit Sicherheit behaupten: Wenn die Absorption des ganzen Salzes (oder der Säure) besteht — und sie mufs bestehen, insoweit colloidale Substanzen hier im Spiele sind — dann ist sie gering und jedenfalls nicht stärker, als bei der Kieselsäure.

Wenn man einen Thon bei 100—110° trocknet, wonach er allein das stark gebundene Wasser zurückhält — das bei den Absorptionserscheinungen nicht oder wenigstens nur schwach mitspielt — und denselben dann bei + 15° der atmosphärischen Luft aussetzt, so nimmt er 4 pCt. und mehr (je nachdem der Thon schwerer [fetter] ist), in einer feuchten [2]) Atmosphäre noch viel mehr Wasser auf. Annähernd darf man behaupten, dafs er im Wasser selbst so viel Wasser bindet oder absorbiert, als er in einer feuchten Atmosphäre aufnimmt.

Wenn er aber dieses Wasser aus einer Salzlösung anzieht, so wird die Konzentration der Lösung sich im allgemeinen ändern. Je nachdem die Erde, bei 100° getrocknet oder mit Wasser gesättigt, mit Salzlösungen geschüttelt wird, und je nachdem Absorption des ganzen Salzes stattfindet oder nicht, wird die Lösung sich ändern oder unverändert bleiben. In der folgenden Übersicht sind die verschiedenen Fälle zusammengestellt:

		a. Thon bei 110° getrocknet	b. Thon mit Wasser gesättigt
		Die Lösung	
1	Die colloidalen Silikate absorbieren nur Wasser aus der Salzlösung.	wird konzentrierter	bleibt ungeändert
2	Die colloidalen Silikate absorbieren Wasser und weniger Salz als der Konzentration der Lösung entspricht.	wird konzentrierter	wird verdünnter
3	Die colloidalen Silikate absorbieren die Salzlösung.	bleibt ungeändert	wird verdünnter
4	Die colloidalen Silikate absorbieren Wasser und mehr Salz, als der Konzentration der Lösung entspricht.	wird verdünnter	wird noch verdünnter

1) Siehe in d. J., Bd. XXIII, S. 276—279.

Der von mir benutzte Kaolin enthielt etwas mehr alkalische Basen als derjenige von Rautenberg und gab auch dementsprechend etwas mehr Absorption unter Auswechselung.

2) d. h. mit Wasserdampf gesättigten.

Wenn man also die Absorption mit Auswechselung von der ganzen Absorption abzieht, und besonders wenn die erstgenannte Absorption gering ist, so kann man aus den Änderungen der Konzentration [1]) nach obiger Tabelle ableiten, ob die colloidalen Silikate des Tones ein Absorptionsvermögen für ganze Salze u. s. w. besitzen.

Bis jetzt haben die Untersucher meistens lufttrockene Erde genommen, die also nur einen kleinen Wassergehalt besitzt. Ihre Resultate gelten also mehr für a als für b und weisen auf Fall 3. Allein die Versuche sind früher nicht mit genügender Fürsorge gemacht worden, um eine strenge Kritik aushalten zu können hinsichtlich der Frage: ob diese schwachen Absorptionen wirklich existieren. Wohl ergiebt es sich, dafs eine bedeutende Konzentration oder Verdünnung der Salzlösungen bei den Absorptionsversuchen stattfindet.

Ich habe bei meinen Versuchen mit dem lufttrockenen Thon (A), der 5,6 pCt. H_2O bei 100^0 verlor, keine bedeutende Verdünnung oder Verstärkung der Chlorkalium-Lösung, die 4—20 *Mol.* in 100 *ccm* enthielt, beobachtet. Da nun die lufttrockene Erde noch viel Wasser absorbiert, so leuchtet ein, dafs sie aus schwacher Salzlösung annähernd die ganze Lösung absorbiert.

Es schien mir von Interesse, die Sache noch etwas genauer zu untersuchen bei einer humusarmen Erde, die soviel als möglich von ihrem Absorptionsvermögen unter Auswechselung, also von in Salzsäure löslichen Silikaten, befreit war. Ich wählte dazu dieselbe Erde (A), die für meine früheren Versuche gedient hatte, und kochte sie mit starker Salzsäure aus (Erde B). Bei früheren Versuchen mit der Erde B und Chlorkalium-Lösung, da ich sie lufttrocken anwandt, war schon aufgefallen, dafs wiederholt ein kleines Defizit an Chlor in der Endlösung hervortrat, das viel-

---

1) Die Änderung der Konzentration läfst sich natürlich ableiten aus dem Säuregehalt, wenn die Erde mit Wasser ausgewaschen selbst keine Chlorüre oder Sulfate enthält, oder wenn man die kleine Menge von Sulfaten und Chlorüre, die Wasser in Lösung bringt, abzieht.

Die Konzentration oder Stärke der Lösung bezieht sich selbstverständlich auf die Zahl der *Mol.* Salz in der Volum- oder Gewichtseinheit. Die Substitution des K_2 in einer Kalisalzlösung durch Ca, Mg, Na_2 ändert die Konzentration nicht.

leicht nicht ganz aus Versuchsfehlern hervorging.[1]) Eine hierauf bezügliche Untersuchung war also geboten und diente dazu der folgende Versuch.[2])

Die Erde B war erhalten durch wiederholtes Ausziehen der ursprünglichen Erde (A) mit heifser starker Salzsäure und möglichst ausgewaschen. Sie wurde bei 110^0 getrocknet und hiervon 2 Portionen von je 100 *g* weiter behandelt:

a) mit 250 *ccm* Wasser
b) „ 250 „ „ , enthaltend 50,325 *Äq.* KCl.

Eine dritte Portion c wurde mit Wasser gesättigt, indem sie einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre, bei gewöhnlicher Temperatur, während 14 Tage ausgesetzt wurde und darauf mit 250 *ccm* der Chlorkalium-Lösung behandelt. Die 100 *g* Erde hatten 12,81 *g* Wasser absorbiert.

Da jedesmal 100 *ccm* der Filtrate analysiert sind, so gebe ich die Zahlen, ohne sie mit 2,5 zu multiplizieren.

---

1) Siehe die Berechnung auf Seite 294 (Ldw. V.-St. Bd. XXIII) über den Einflufs des Wassergehaltes der Erde auf die Absorptionszahlen.

Aus den Versuchen VIa mit Erde B ergab sich:

Gebunden wurde 1,2 *Äq.* K aus 200 *ccm* der Lösung mit 10 *Äq.* KCl

9,85 *Äq.* Cl waren in der Endlösung
Ab: 0,14 „ „ , {welche schon durch 200 *ccm* Wasser aus Erde B ausgezogen wurden
9,71 *Äq.* Cl.

Also waren 0,29 *Äq.* Cl zu wenig in Lösung.

8, 8 *Äq.* K
1,12 „ der Basen Na_2O, CaO, MgO } waren in der Endlösung
Summa 9,92 *Äq.* Basen
Ab: 0,12 *Äq.* {welche schon durch 200 *ccm* Wasser aus Erde B ausgezogen wurden
9,80 *Äq.*

Also waren 0,2 *Äq.* Basen zu wenig in Lösung.

Die Chlorkalium-Lösung hatte also ein Defizit von 0,2 à 0,3 *Äq.* an Salz nach der Behandlung mit Erde B.

2) Diese noch nicht publizierten Versuche stellte ich schon im Jahre 1879 an. König hat im Jahre 1882 auf den Einflufs des Wassers in der Versuchserde aufmerksam gemacht, ich komme darauf zurück bei der Betrachtung der Absorption durch Humussubstanzen.

In 100 ccm der Lösung gefunden:
in Äquivalenten

c' { Die Zahlen von c berechnet auf $\frac{250 + 12{,}87}{2{,}5}$ *ccm* Wasser

	a	b	c	c'
	Äq.	*Äq.*	*Äq.*	*Äq.*
Al	0,01	0,11^3	0,12^8	0,13^4
Ca	0,05	0,06^8	0,06^4	0,06^7
Mg	0,02	0,02	0,02	0,02^2
Na	} 0,02	±0,03 1)	±0,05 1)	±0,05^2 1)
K		20,05	18,99	19,97
Summa d. Basen	0,10 *Äq.*	20,28 *Äq.*	19,25 *Äq.*	20,24 *Äq.*
Cl	0,12 *Äq.*	20,30 *Äq.*	19,23 *Äq.*	20,22 *Äq.*

b, c und c' betragen nach Abzug von a (die Mengen, welche durch Wasser allein schon gelöst werden):

	b	c	c'	
	Äq.	*Äq.*	*Äq.*	
Al	0,10^3	0,11^8	0,12^4	
Ca	0,01^8	0,01^4	0,01^7	
Mg	—	0,00^1	0,00^2	
Na	±0,01	±0,03	0,03	
K	20,05	18,99	19,97	
Summa der *Basen* in der Endlösung	20,18 *Äq.*	19,15 *Äq.*	20,14 *Äq.*	Basen
Chlor in der Endlösung	20,18 „	19,11 „	20,09 „	Chlor
Die Anfangslösung enthielt an *Chlorkalium*	20,13 *Äq.*	20,13 *Äq.*	20,13 *Äq.*	Chlorkalium
Differenzen in Äquivalenten	+0,05 Bas. +0,05 Cl	−0,98 Bas. −1,02 Cl.	+0,01 Bas. −0,04 Chlor	Basen Chlor
Also verschwunden aus der Lösung oder zugekommen	— 0,08 K + 0,05 Cl	— 1,14 K — 1,02 Cl	— 0,16 K — 0,04 Cl	Kalium Chlor

Daraus folgt:

Durch die Erde B, welche auf 110^0 getrocknet, also ihres Wassergehaltes beraubt war (bis auf 2 pCt., die erst bei höherer Temperatur ausgetrieben werden), wird die Salzlösung weder ver-

---

1) Die Menge Na war sehr gering und nicht mit genügender Schärfe zu bestimmen, um neben einer Menge von 20 *Äq.* Kalium noch ± 0,01 *Äq.* Na festzustellen. Nachdem eine Spur Kieselsäure und hierauf die Basen von Al, Ca, Mg nach der Methode Deville (mit Oxalsäure) aus der Lösung entfernt waren, wurde der Rückstand von KCl zusammen mit der Spur NaCl gewogen und dann das KCl als Platindoppelsalz nochmals gewogen. Zur Kontrolle diente noch eine Bestimmung des Rückstandes von 100 *ccm* der ursprünglichen Lösung von Chlorkalium und des daraus erhaltenen Platindoppelsalzes.

Ein geringer Gehalt an Kali und Kalk der benutzten Oxalsäure wurde in Rechnung gebracht.

dünnter, noch konzentrierter. Die geringe Menge Kalium, welche noch gebunden wurde, ungefähr 0,1 *Äq.*, wird hauptsächlich in der Lösung ersetzt durch Aluminium (0,10³ *Äq.*), wie ich auch bei früheren Versuchen bereits gefunden hatte.[1]) Ich glaube, dafs diese scheinbare Ersetzung von Kalium durch Aluminium jetzt sehr gut zu erklären ist. Trotz längeren Auswaschens der mit Salzsäure ausgezogenen Erde bleibt eine geringe Menge Aluminiumchlorür als basisches Salz zurück. Dieses basische Salz, durch die Anziehung der gelatinösen Kieselsäure unterstützt (wenn ich mich so ausdrücken darf), setzt sich mit KCl um wie folgt[2]):

$$\frac{n\,SiO_2(H_2O)^z}{\text{colloidal}} + \frac{Al_2Cl_6(Al_2O_3)^x\,(H_2O)^y}{\text{colloidal}} + 6\,x\,KCl\,aq$$
$$= (1 + x)\,Al_2Cl_6\,aq + \frac{n\,SiO_2\,(H_2O)^z}{\text{colloidal}} \cdot \frac{3\,x\,K_2O}{\text{absorbiert}}.$$

Der Austausch von K durch Al kann also nicht in äquivalentem Verhältnis vor sich gehen. Die Menge Aluminium mufs etwas gröfser sein (nicht x Al_2 aber [1 + x] Al_2), wenn 6 x die Menge gebundenes Kalium ausdrückt). Bei den meisten Analysen, wie auch bei dieser war dies der Fall.[3])

In Versuch a hat die Erde B Wasser aus der Lösung absorbiert; wäre dabei Salz ausgeschieden, dann hätte die Endlösung konzentrierter werden müssen, was nicht oder fast nicht der Fall war; die Stärke ist fast unverändert geblieben. Sie enthielt:

0,05 *Äq.* mehr an Basen,
0,05 „ mehr an Chlor

---

1) Siehe Ldw. V.-St. 1878, Bd. XXI, S. 161 u. 162. In den acht Versuchen IV bis XI fand ich:

Gebunden durch 100 *g* Erde B .	0,5⁶ bis 2,8³ *Äq.* Kalium
Davon ersetzt durch Ca, Mg, Na .	0,3⁶ bis 1,3³ *Äq.*
Differenz	0,2 bis 1,5 *Äq.* Basen
In Lösung gekommen	0,1³ bis 1,8⁶ *Äq.* Aluminium.

Dafs die Zahlen des Aluminiums bei den verschiedenen Analysen beträchtlich differieren, ist leicht zu erklären. Die Erde B war von verschiedenen Bereitungen, und die Auswaschung ist nicht immer gleich lange fortgesetzt worden.

2) aq. bedeutet: in viel Wasser gelöst.

3) Adolf Mayer erwähnt in seinem Lehrbuch der Agrikulturchemie (letzte Auflage), wie ich bestimmt habe, dafs das Kali aus Salzlösungen auch durch Alaunerde aus der Erde ersetzt werden kann. Das gilt natürlich allein, wenn die Erde nach Behandlung mit Salzsäure ein basisches Aluminiumchlorür (resp. basisches Ferrichlorür) sowie gelatinöse Kieselsäure enthält.

welche Differenzen sich dem Betrage der unvermeidlichen Analysen-Fehler nähern.

Im Versuch c war die Erde schon mit Wasser ganz oder wenigstens annähernd gesättigt. 100 *ccm* der Endlösung enthielten weniger als die Anfangslösung

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}98 \text{ } \ddot{A}q. \text{ Basen} \\ 1{,}02 \text{ ,, Cl} \end{array}\right\} = \text{ungefähr } 1 \text{ } \ddot{A}q. \text{ Chlorür}$$

und wurden absorbiert:

1,14 *Äq.* K, wovon nur 0,12 *Äq.* unter Auswechselung
1,02 „ Cl,

Die Menge Kalium, welche unter Ersatz absorbiert wurde, ist fast derjenigen gleich, welche im Versuch b durch die getrocknete Erde absorbiert wurde; die Differenz 0,12 — 0,08 = 0,04 *Äq.* liegt den Versuchfehlern nahe. Die Menge absorbiertes Chlorkalium (1 *Äq.*) entspricht fast genau dem Wasser, das die Erde B vor dem Versuch c aus der feuchten Atmosphäre aufgenommen hatte (12,87 *g* = ungefähr 12,87 *ccm* Wasser). Wird nämlich dieses Wasser zu den 250 *ccm* addiert und berechnet, wie viel gelöst war in $\frac{250 + 12{,}87}{2{,}5} = 105{,}1^5$ *ccm*, dann werden die Zahlen von c′ (der Tabelle) erhalten, aus welchen sich ergiebt, dafs in diesem Falle die Menge gebundenes Salz auf eine geringe Menge sinkt.

$$\text{Absorbiert} \left\{\begin{array}{l} 0{,}16 \text{ } \ddot{A}q. \text{ K} \\ 0{,}04 \text{ ,, Cl} \end{array}\right\} = 0{,}04 \text{ KCl} + 0{,}12 \text{ K (unter Auswechselung).}$$

Das der Erde anhängende Wasser hat also mit der Salzlösung das Salz geteilt, mit anderen Worten: ist dem Lösungswasser addiert. Hätte die Erde das Salz stärker gebunden, als der Stärke der Lösung entspricht, dann wäre die Endlösung schwächer geworden, als dieselbe gefunden ist. Hätte die Erde das Salz schwächer absorbiert, dann hätte die Konzentration der Endlösung gröfser gefunden werden müssen.

Zieht man dabei in Betracht, dafs die Erde B viel colloidale Kieselsäure enthält — verdünntes Kali löste wohl ein Viertel ihres Gewichts, welcher gelöste Teil aus Kieselsäure und sehr wenig Alaunerde bestand — dann ist jetzt erwiesen, dafs nicht allein die Kieselsäure (bei 100° getrocknet), sondern auch die amorphen Aluminiumsilikate, die sich in der Erde B vorfanden, aus einer verdünnten Salzlösung das Wasser mit dem gelösten Salze absor-

bieren; also annähernd die ganze Salzlösung, ohne Ausscheidung von Salz oder Wasser.

Für die Kieselsäure war das bereits oben bewiesen. Für das amorphe Silikat, das nach Ausziehung mit Salzsäure noch in der Erde zurückbleibt, gilt dasselbe.

Aus den Versuchen erhellt ferner, dafs das Absorptionsvermögen unter Auswechselung in einer Erde zu einem Minimum herabgedrückt wird, wenn die durch starke Salzsäure zersetzbaren Silikate entfernt sind, wiewohl dann die Erde noch viel Aluminiumsilikat und Aluminiumkaliumnatriumsilikat enthält — so war in der Erde B, welche gröfstenteils aus Feinerde bestand, noch enthalten:

Lufttrocken		Geglüht
5,6 pCt.	Al_2O_3	6,0 pCt.
2,0 „	K_2O	2,1 „
1,3 „	Na_2O	1,36 „
0,2 „	CaO	0,2 „
0,3 „	MgO	0,3 „

E. Die Absorption durch Humussubstanzen.

Nach den Betrachtungen über die Natur und Zusammensetzung der Humussubstanzen, die ich oben gegeben habe (S. 108 bis 115), kann man sich jetzt Rechenschaft von den Absorptionserscheinungen geben, welche der Humus im Ackerboden hervorbringen kann. Dieselben können stattfinden:

a) Unter Auswechselung.

Die Ackererde enthält eine gewisse Menge colloidale Humusverbindungen mit Ammoniak, mit alkalischen Basen, sowie mit Eisenoxyd (oxydul). Das Moor besteht ganz oder gröfstenteils daraus. Diese Humussubstanzen sind zum kleineren Teil in Wasser löslich, insofern einige mit Alkalien lösliche Verbindungen bilden oder an sich selbst schon löslich sind. Der gröfste Teil jedoch ist unlöslich, was man früher Humate, Ulmate, Humine, Ulmine nannte.

Die Humussubstanzen halten das Kali stärker gebunden, als den Kalk, aber die Kalkverbindung ist weniger löslich. Wenn also die Moorsubstanz mit einer Lösung von einem Kalisalze (Chlorür, Sulfat, Natron) behandelt wird, wird eine gewisse Menge Kali gebunden werden unter Auswechselung mit Kalk und Magnesia. Wird aber die lösliche Verbindung von Humus mit einem Alkali

mit einer Kalklösung behandelt, so wird sie eine gewisse Menge unlöslicher Kalk-Humusverbindung bilden.

Die Absorption unter Auswechselung folgt denselben Gesetzen, welche oben bereits entwickelt sind. Sie ist schon angeführt durch Rautenberg und durch Eichhorn, aber am besten bewiesen durch die Versuche von König in 1882.[1] Letzterer arbeitete mit Sphagnummoor, Hochmoor, sowie Niederungsmoor. Die absorbierten Mengen Kali aus einer Kalisalzlösung (mit starken Säuren, KCl, KNO_3, K_2SO_4) werden in der Lösung äquivalentweise ersetzt durch Kalk und Magnesia.

Wird das Moor mit einer verdünnten Säure ausgezogen und dadurch die colloidalen Verbindungen der Humussubstanz mit mineralen Basen letzterer beraubt, so sinkt natürlich die Gröfse der Absorption unter Auswechselung auf ein — Minimum — wie (nach Rautenberg und Eichhorn) König durch seine Versuche streng bewiesen hat.

b) Absorption von Basen ohne Auswechselung.

Diese bezieht sich auf Absorption der Basen aus den Lösungen der Hydrate und aus den Salzlösungen mit schwachen oder selbst starken Säuren — sowie auf Absorption von Säuren und Salzen.

Wenn Moorsubstanz mit Ätzalkalilösung behandelt wird, löst sich ein Teil, aber die unlöslichen Humussubstanzen absorbieren zu gleicher Zeit viel Alkali, sowie auch Ammoniak. Überdies kann die Humuskalkverbindung noch Ammoniak absorbieren. Die Absorption von alkalischen Basen und Ammoniak findet noch statt, wenn der Humus des Moores mit Salzsäure bereits ausgezogen ist. Die unlöslichen Humussubstanzen bilden also Absorptionsverbindungen mit Alkalien.

Die Bindung von Ammoniak und Alkalien durch den in Alkali löslichen Teil des Humus — also durch die sogenannten Apokrensäure, Humussäure, Ulmussäure — stimmt ganz überein mit dem Verhalten des Hydrogels von SiO_2 und SnO_2; das Alkali bringt Substanzen in Lösung, indem zu gleicher Zeit ein

1) A. König, Landw. Jahrb. 11, Seite 1—56.

Rautenberg (1862) benutzte einen kalk- und magnesiahaltigen Humus aus hohlen Buchenstämmen. Durch Ausziehung mit Salzsäure wurde die Absorption gröfstenteils aufgehoben (Journal f. Landw. N. F. VII).

anderer Teil des Alkalis gebunden wird. Von dem gegenseitigen Mengenverhältnis hängt schliefslich der Gleichgewichtszustand ab.

Die Absorption von Alkalien durch den in Alkali unlöslichen Teil des Humus ist analog z. B. mit der Absorption von Alkali durch rotes Colloid von MnO_2. Hundert Moleküle $\frac{MnO_2 . 2,3 H_2O}{\text{colloidal}}$ (13 *g* ungefähr) absorbierten aus 200 *ccm* einer Lösung von KOH (Stärke $^1/_5$ *Mol.*) 66 pCt. des Alkalis = 1,39 *g* KOH; 20 *g* Moor absorbierten nach König aus 300 *ccm* KOH Lösung (Stärke $^1/_{10}$ *Mol.*) 80 pCt., also 1,12 *g*. Die absorbierten Mengen hängen auch bei den Humussubstanzen — ihr eigenes Absorptionsvermögen gegeben — von der Stärke und der Menge der Alkalilösung ab, wie oben ausführlich entwickelt ist (Abschnitt I, § 6).

Der Zustand der Humussubstanz (ihre uns bekannte Zusammensetzung) bestimmt andererseits die Gröfse der Absorption. Die braunen sogenannten Ulmine (die Mulder für das erste Stadium des Humifikation hielt) absorbieren nach König's Versuchen stärker, als die schwarzen sogenannten Humine. Das läfst sich vergleichen mit dem verschiedenen Absorptionsvermögen des roten und des schwarzen Colloids von MnO_2. Je mehr die Moorsubstanz in Verwesung übergegangen ist, desto geringer wird ihr Absorptionsvermögen (König).

König meint, dafs diese unlöslichen Verbindungen der unlöslichen Humussubstanzen mit Alkalien nicht den löslichen Verbindungen derselben ähnlich sind, da er die letzteren den echten chemischen Verbindungen zuzählt. Er sagt: „Solange der Beweis nicht geliefert ist, dafs unlösliche Polyhumate der Alkalien bestehen, wird man an der physikalischen Absorption des Ätzammoniak nicht zweifeln dürfen.“[1]) Diese Schwierigkeit fällt ganz hinweg, da es sich hier überhaupt nicht um echte chemische Verbindungen handelt. Sowie die Metazinnsäure eine Absorptionsverbindung mit Kali bilden kann — die erst durch mehr Kali

1) Auch Sachsse (Lehrb. der Agrik.-Ch., S. 175), der sonst die Absorptionserscheinungen als chemische Reaktionen betrachtet, äufserst sich über diese wie folgt: „Es bleibt aber nichts weiter übrig, als hier noch andere Ursachen anzunehmen und die Absorption von Alkalien und kohlensauren Alkalien, zum Teil wenigstens, als eine durch physikalische Oberflächen-Wirkung der humosen Substanzen bedingt anzusehen.“

löslich wird zu einem unbestimmten Molekülkomplexe —, ferner sowie colloid. MnO_2 dasselbe zu thun vermag, so bilden auch die Humussubstanzen unlösliche Absorptionsverbindungen mit Alkalien, in wechselnden Verhältnissen. Die Absorptionsverbindungen von den colloid. MnO_2 oder SnO_2 mit Alkalien sind ganz anderer Natur als die krystallinischen Alkali-Manganite und Alkali-Stannate.

Die Einwirkung der Humussubstanzen auf Alkalikarbonate, Alkaliphosphate etc. (Salze mit schwachen Säuren) kommen mit derjenigen des Hydrogels von SiO_2 überein und können auf dieselbe Weise erklärt werden (s. oben S. 76). Dafs Alkali gebunden wird und Bikarbonat in Lösung kommt, war schon früher bekannt.[1]) König hat in letzter Zeit eine Reihe von Bestimmungen ausgeführt. Je schwächer die Säure des Salzes ist, um so mehr Alkali wird gebunden. Da zu gleicher Zeit Kalk und Magnesia mit Kali auswechseln und in Lösung kommen, kann etwas Phosphorsäure (bei den Absorptionsversuchen mit Alkaliphosphat) niedergeschlagen und also scheinbar absorbiert werden. Es werden also gewisse Mengen:

1° Alkali absorbiert unter Auswechselung gegen CaO und MgO,

2° aufserdem Alkali absorbiert durch die unlöslichen Humussubstanzen,

3° Humussubstanz (sogenannte Apokrensäure) durch das freigemachte Alkali in Lösung gebracht,

4° Mineralsäuren (wie Phosphorsäure, Borsäure u. s. w.) durch alkalische Erde niedergeschlagen.

Da jedoch die Absorption unter 2° und 3° gröfser ist als unter 1°, so bildet sich viel saures Salz (Phosphat u. s. w.), wie König das experimentell bestimmt hat.

Enthält die Moorsubstanz wenig oder keinen Kalk noch Magnesia, welche mit dem P_2O_5 ein unlösliches Salz bilden können, so bleibt die scheinbare Absorption der Phosphorsäure aus. König beobachtete solches bei einem aschenarmen Hochmoore.

Aus Calciumphosphat kann selbst die in Wasser suspendierte Humussäure (auch wenn sie schon etwas Kalk enthält — so-

---

1) Siehe Mulder: Die Chemie der Ackerkrume (1860) in der Holländischen Auflage, I, S. 440.

genanntes saures Kalkhumat) Kalk absorbieren und Phosphorsäure frei machen.[1])

Das Absorptionsvermögen der Moorsubstanzen für Alkalien ist sehr stark, insbesondere für Ammoniak. MULDER sagt schon: „Humussäure ist für Ammoniak ein absolutes Bindungsmittel.“ Das ist nun wohl zu absolut ausgedrückt, weil die Gröfse der Absorption doch immer noch vom Druck und von der Temperatur abhängen mufs: AMMON[2]) hat angezeigt, dafs die Absorption von Ammoniak durch Humus bei 0° am stärksten ist. Jedenfalls ist die Bindung eine sehr starke. Alle Humussubstanzen in der Natur sind ammoniakhaltig. Wenn Humussubstanzen durch eine Säure aus ihrer wässerigen Lösung coaguliert werden, geht ein Teil ihres Ammoniaks in den Niederschlag über; ja selbst in den Niederschlägen, welche Kalk-, Kupfer-, Blei u. a. Salze[3]) in Humuslösungen hervorbringen. Wenn man die ammoniakhaltige Humuslösung in der Hitze eindampft, so wird viel Ammoniak festgehalten, und der Rückstand löst sich in Wasser ohne alkalische Reaktion wieder auf. Obgleich das absorbierte Ammoniak keine gewöhnliche chemische Verbindung bildet, so sind doch die chemischen Eigenschaften, die es als freies Ammoniak besafs, gröfstenteils aufgehoben. Die Humussubstanzen (die sogenannten Humussäuren) können selbst Chlorammonium und Chlorkalium in ihrer wässerigen Lösung in geringem Mafse zersetzen.[4]) Ich fand, dafs die sogenannte Apokrensäure weniger vollständig durch Salmiak, als durch Kaliumsulfat, aus ihrer wässerigen Lösung niedergeschlagen wird, weil eine kleine Menge Ammoniak freigemacht wird und diese etwas Apokrensäure in Lösung hält. Wenn also bei der gewöhnlichen Temperatur eine Dissociation von Chlorammonium in ihrer wäs-

---

1) EICHHORN, Landw. Jahrb., 4, S. 21 und 6, S. 957; SIMON, Cbl. f. Agrik.-Chem. VII, S. 74, S. 452. Die Krensäure, deren Kalkverbindung löslich ist, bringt dadurch alkalische Erdphosphate in Lösung.

2) WOLLNY's Forsch. a. d. Geb. der Agrikultur-Physik (1878), II, S. 1.

3) Ich habe das früher oft beobachtet. DETTMER hat Verbindungen bereitet von Humussubstanzen mit CaO und H_3N, MgO und H_3N, Fe_2O_3 und H_3N. — Landw. Vers.-Stat. 1871, Bd. XIV, S. 264. (S. oben S. 115 in der Note.)

4) In 1856, als ich viele thonhaltige Ackererden untersuchte und diejenigen deren wässerige Auszüge sich nicht klärten, mit einer kleinen Menge Salmiak zur Senkung brachte, beobachtete ich schon, dafs die Auszüge schwach sauer reagierten und eine nachweisbare Menge Eisen enthielten (was die rein wäs-

serigen Lösung nicht beobachtet wird (wohl beim Erhitzen), so vermag doch eine lösliche Humussubstanz diese im geringen Maſse hervorzubringen. Nachdem die Humussubstanzen aus einer Lösung von einem Alkalihydrat oder von einem Alkalisalze mit schwacher Säure (z. B. Na_2CO_3) Alkali absorbiert haben, so vermögen sie selbstverständlich aus Lösungen eines anderen Alkalisalzes mit stärkerer Säure, z. B. Chlorkalium, bedeutend Kali zu absorbieren; denn jetzt wechselt Na mit K aus.

c) Absorption von Säuren und ganzen Salzen ohne Auswechselung.

Daſs colloidale Pflanzensubstanzen, wie Cellulose und tierische Gewebe, minerale chemische Verbindungen absorbieren können, wobei selbst chemische Zersetzungen eintreten können, ist bekannt (S. 73). Von den Humuscolloiden kann man erwarten, daſs sie wie die Hydrogels von SiO_2, SnO_2 u. s. w. ganze Salze und Säuren in kleiner Menge zu absorbieren im stande sind.

Wenn sie aus wässeriger Lösung durch eine kleine Menge Säure coaguliert werden oder, wie ich fand, durch eine kleine Menge Salz (wie K_2SO_4), dann sind sie höchst mühsam durch Auswaschen von Säure oder Salze zu befreien. Das beweist schon, daſs die Säure oder das Salz vom Colloid gebunden wird.

Schumacher hat schon 1867 bei einer künstlichen, aus reinem Zucker bereiteten Humussubstanz eine geringe Absorption von ganzen Salzen beobachtet.[1]) Eingehend hat König 1882 diese Art von Absorption untersucht.[2])

---

serigen Lösungen nicht zeigten, denn die Erden gehörten nicht zu den sauren Erden). Humussubstanzen in der Ackererde hatten eine Spur NH_4Cl zersetzt und die freigewordene Salzsäure eine Spur Eisenoxyd gelöst. Eichhorn hat in 1875 die Zersetzung einer gewissen Menge Salmiak, ja selbst von Chlorkalium in wässeriger Lösung durch Humussäure beschrieben. Auch König erwähnt, daſs die Salmiakfiltrate seiner drei Versuchsmoorerden sauer reagierten.

1) Für Ammonium-Sulfat, -Nitrat, -Chlorür, -Kaliumsulfat, Natriumphosphat.

Die Versuche von Knop und Wolf, 1863, Landw. Vers.-Stat., 5, S. 137 über die Absorption von Nitraten durch humusreichen Ackererden, welche ein negatives Resultat ergaben, können auſser Betrachtung bleiben. — Mulder hat einen Versuch mit braunem Torf, mit Wasser ausgespült und bei 120^0 getrocknet, angestellt und eine merkliche Bindung von K_2SO_4 und Na_2SO_4 aus wässeriger Lösung gefunden. — Heiden's Versuche von 1866 können nach der ausführlichen Kritik von König als erledigt betrachtet werden.

2) Er nahm jedesmal 20 *g* Moor und 300 *ccm* Salzlösung. Von ihrem Wassergehalt hat er aber Rechnung getragen (er bestimmte das Wasser, das

Wenn der trockene Humus mit Wasser zusammengebracht wird, absorbiert er davon, wie bekannt, eine grofse Menge. Hält das Wasser Salze oder Säuren gelöst, so ist es die Frage, ob der Humus mit dem Wasser die Salze oder Säuren mit absorbiert und zwar ob in demselben oder stärkerem oder in geringerem Verhältnis, als die Stärke der Lösung beträgt; im letzteren Falle werden die gelösten Bestandteile aus dem absorbierten Wasser teilweise oder ganz ausgeschieden und dem entsprechend die Endlösung konzentrierter.

König hat drei Arten Moor, die lufttrocken waren, mit $^1/_{10}$ normaler KCl-Lösung behandelt; er bestimmte die Menge Chlor im Filtrate; von dieser Menge zog er ab das lösliche Chlorür, das die Erde selbst enthielt. Er sorgte dafür, dafs die Berührung lange genug dauerte, so dafs die trockenen Humusteile sich ganz mit Wasser sättigen konnten und also ein Gleichgewichtszustand erhalten wurde. Von der Notwendigkeit davon hatte er sich durch eine Reihe von Kontrollversuchen mit Salmiaklösung überzeugt. Die Versuche lehrten, dafs die Lösungen konzentrierter wurden, und dafs also die Moorsubstanz Wasser unter Ausscheidung des Salzes absorbiert. Von der Hypothese ausgehend, dafs der Humus kein Salz absorbiert, berechnet König aus der Zunahme der Konzentration der Endlösung die absorbierte Menge Wasser; so z. B. dafs 1 *g* Sphagnummoor 0,38 *g* Wasser absorbiert. Diese Annahme ist aber unbewiesen. Wenn der Humus mehr Wasser absorbiert, als König berechnet, dann absorbiert er auch Salz. Was mufs man jedoch unter absorbiertem Wasser verstehen? doch wohl die Menge, welche eine Substanz zurückhält mit geringerer Dampfspannung, als sie das Wasser bei derselben Temperatur besitzt. Humus absorbiert aus einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre bei der gewöhnlichen Temperatur viel mehr als ein Drittel seines Gewichts. Die Versuche von König beweisen allerdings, dafs die Moorsubstanz aus einer Chlorkaliumlösung nicht die unveränderte Salzlösung absorbiert (wie das bei der Kieselsäure für nicht zu starke Lösungen annähernd der Fall ist) und eine gewisse Menge

---

bei 105° ausgetrieben wurde), indem er keine $^1/_{10}$ normal Chlorkalium anwandte, sondern eine solche, die soviel konzentrierter war, dafs das Wasser der Salzlösung und das Wasser des Moores zusammen 300 *ccm* einer $^1/_{10}$ normalen Chlorkaliumlösung bildeten.

Salz ausscheidet, sie beweisen jedoch nicht, dafs alles Salz ausgeschieden wird. Im Gegenteil, es ist höchst wahrscheinlich, wenn nicht gewifs, dafs eine Menge Salz im absorbierten Wasser mit eintritt. Eine Wiederholung der Versuche wäre daher erwünscht, 1. mit der getrockneten Moorsubstanz; 2. mit derselben, nachdem sie bei der Temperatur des Versuches sich mit Wasser in einer feuchten Atmosphäre gesättigt hat.

Die Colloide: sogenannte Apokrensäure, Humussäure, Ulmussäure, werden vielleicht die Absorption von ganzen Salzen in höherem Mafse zeigen, als die sogenannten Humine und Ulmine. Für Säuren ist diese Absorption konstatiert. Das Moor enthält verhältnismäfsig von den erstgenannten Humussubstanzen wenig — wenigstens in dem Zustande, wie sie aus Lösungen durch eine Säure oder ein Salz abgeschieden werden.

F. Das Absorptionsvermögen der Ackererde in ihrem natürlichen Zustande.

Die Ackererde ist ein so inniger Komplex von Colloiden und Krystalloiden, dafs es schwer hält, deren Wirkung bei den Absortionsversuchen von einander zu trennen. Die meisten Ackerböden sind aber nicht so reich an Humusbestandteilen, dafs die Absorptionserscheinungen, die die colloidalen Silikate hervorbringen, nicht in den Vordergrund treten. Es werden dafür hauptsächlich die Absorptionen mit Basenaustausch bei den Versuchen beobachtet.

Die Versuche beziehen sich bis jetzt nur auf die Gleichgewichtszustände, welche erhalten werden, wenn die Erden mit einem verhältnismäfsig grofsen Volumen und verhältnismäfsig konzentrierten Lösungen geschüttelt waren. Diese Gleichgewichtszustände sind nun nicht gerade vergleichbar mit den Absorptionserscheinungen, welche im Boden in der Natur stattfinden, wenn das Bodenwasser sich hebt oder senkt oder wenn der Boden gedüngt wird. Dabei wird wohl selten, wie bei den Versuchen, ein Endzustand erhalten. Konzentration und Volum der Lösungen, die mit den festen Bodenteilen in Berührung sind, variieren in weiten Grenzen. Die Kapillaranziehungen auf die Lösung können im natürlichen Boden verschieden sein von denjenigen in der feingepulverten Erde der Absorptionsversuche. Welche Umsetzungen stattfinden, kann noch nicht genau aus den bisherigen Absorptionsversuchen ab-

geleitet werden. In dieser Hinsicht ist etwas Richtiges in der Auffassung von Zalamanoff[1]) enthalten.

Was Pillitz und Kellner die volle Absorptionskraft des Bodens nennen, ist der Grenzwert der Absorption für ein bestimmtes Salz, wenn also die Lösung nach der Absorption eine gesättigte ist (S. 95). Örtlich kann in der Natur ein solcher Zustand eintreten, z. B. wenn Dünger eingebracht ist, oder wenn der Boden mit Meer- oder Brakwasser getränkt und nachher trocken geworden ist, so dafs Meersalze auskrystallisieren. Aus vergleichenden Absorptionsbestimmungen mit gesättigten Salzlösungen, oder noch weniger aus solchen mit verdünnten Salzlösungen, gleicher Konzentration, Schlüsse zu ziehen auf die Fruchtbarkeit des Bodens, wie Knop und andere gethan haben, das scheint nur einen sehr beschränkten Wert zu haben; denn die beobachtete Absorption ist eine Resultante der verschiedenen Absorptionen, welche die verschiedenen Bodenbestandteile ausüben.[2]) Böden, die viel colloidale Silikate und Humusteile besitzen und dadurch fruchtbar sind, werden ungezweifelt hohe Absorptionszahlen geben. Jedoch wenn diese fruchtbaren Bestandteile schon viel Ammoniak, Kali u. s. w. enthalten, so wird der Boden weniger Ammoniak oder Kali aus einer Salzlösung absorbieren, als ein Boden, der ebensoviel von diesen Bestandteilen, aber im weniger (mit K_2O und H_3N) gesättigten Zustande, enthalten.

Vergleichende Absorptionsversuche machen die Analyse also nicht entbehrlich. Der sogenannte Absorptionsfaktor mufs doch im Zusammenhang mit der Analyse des Bodens betrachtet werden. Ein magerer Sandboden kann durch einen Humusgehalt eine Absorptionszahl geben, die nicht so fern liegt von derjenigen eines fetten Thonbodens. Ist ein Boden analysiert worden, um seinen Gehalt an löslichen (freien) Salzen, an colloidalen Silikaten

1) Bericht aus dem phys. Lab. des landwirtsch. Instituts d. Univ. Halle. 2. Heft, S. 40—52, 1880. Er verwirft die gewöhnliche Methode, nach welcher die Versuchserde mit der Lösung bis zum Gleichgewichtszustande behandelt wird; und will diese ersetzen durch eine Filtrationsmethode. Sein Apparat und seine Versuche sind jedoch zu unvollkommen, um damit Resultate zu erzielen.

2) Richtig sagt Sachsse, Lehrbuch der Agric. Ch., S. 169: „Mehr als eine ganz grobe Annäherung an ein Verhältnis zwischen aufgeschlossenen Silikatbasen und Absorption läfst sich nicht erwarten“.

und den in diesen gebundenen Kali, Magnesia, Kalk, Natron, an Humussubstanz und an unlöslichem Silikat zu bestimmen, dann läfst sich wohl vorhersagen, ob er eine hohe oder niedrige Absorptionszahl liefern wird. Der umgekehrte Schlufs liegt zwischen viel weiteren Grenzen und hat darum nur geringen Wert.

Die Resultate der obigen Untersuchungen und theoretischen Betrachtungen fasse ich zum Schlufs noch in kurzen Zügen zusammen.

Die Absorptionsverbindungen bilden sich aus den Komponenten nach inkonstanten Molekülverhältnissen. Sie müssen von den chemischen Verbindungen getrennt werden, sie können oft in diese letzteren umgebildet werden. Die colloidalen Substanzen bilden solche Absorptionsverbindungen mit Wasser oder anderen Flüssigkeiten; mit Basen, Säuren, Salzen, wenn sie mit deren Lösungen zusammen sind. Das Absorptionsvermögen eines Colloids ist von ihrem molekularen Aggregationszustande abhängig und auch für verschiedene absorbierbare Substanzen ein verschiedenes. Die Absorptionskraft nimmt ab, je nachdem der Colloid schon mehr Substanz absorbiert hält. Das Verhältnis zwischen der Konzentration des Colloids und der Konzentration der Lösung im Gleichgewichtszustande ist eine komplizierte (noch unbekannte) Funktion dieser Konzentrationen und der Temperatur. Die absorbierten Substanzen können mit anderen Substanzen in Lösung ausgewechselt werden (Substitution); Basen werden dabei äquivalentweise gegen Basen aus Salzlösungen ausgewechselt. Colloide können oft durch ihr Absorptionsvermögen chemische Zersetzungen von Salzen verursachen.

Die Ackererde enthält Colloide: colloidale Silikate, Eisenoxyd, Kieselsäure, Humussubstanzen, welche alle die obengenannte Wirkungen hervorbringen können. Die Absorptionserscheinungen, die bei der Behandlung von Ackererde mit Lösungen erhalten werden, sind hauptsächlich den colloidalen Silikaten zuzuschreiben; ihr Absorptionsvermögen für vollständige Salze ist ein geringes.

Leiden, Anorgan. Labor. der Universität. Januar 1888.

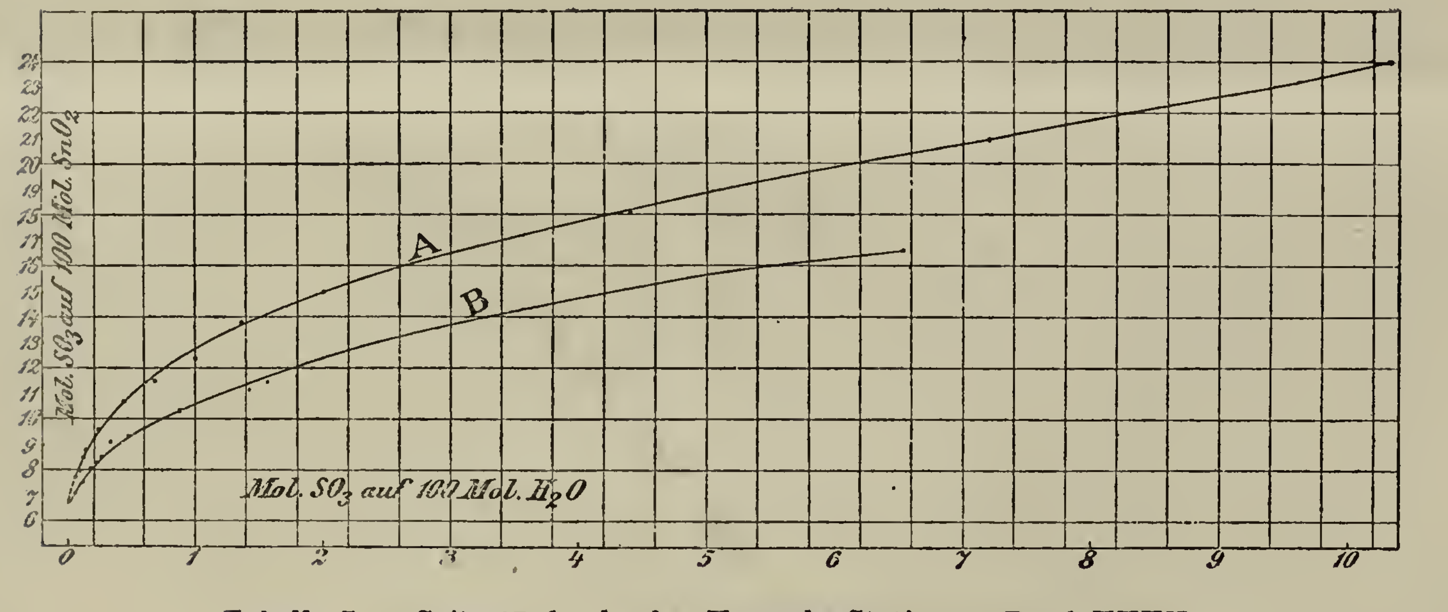


Tabelle I zu Seite 97 der landw. Versuchs-Stationen, Band XXXV.



Mitteilungen aus der pflanzenphysiologischen Versuchs-Station zu Tharand.

XLII. Über den Einflufs der Keimungs-Energie des Samen auf die Entwickelung der Pflanze.

Unter Mitwirkung von
E. SCHMID, L. HILTNER und Dr. L. RICHTER bearbeitet
von Prof. Dr. F. NOBBE (Referent).

Die im Sommer 1886 ins Leben gerufene gärtnerische Abteilung der pflanzenphysiologischen Versuchs-Station zu Tharand hat als ersten Gegenstand ihrer wissenschaftlichen Bearbeitung die *Sommerlevkoje,* Matthiola annua L., gewählt. Der Grund für diese Wahl war die für eine experimentelle Behandlung besonders günstige Natur der genannten Gartenpflanze, welche zugleich ein bedeutsames gärtnerisches Handelsobjekt bildet. Sie ist eine grofsblumige, duftreiche, in mehreren Varietäten und zahlreichen, höchst variablen Sorten vertretene Pflanzenart, welche in *einem* Sommer ihren Lebenslauf vollendet und daher zu rasch abschliefsenden Versuchsergebnissen führen kann. Sie entwickelt eine bald nahezu kugelige, bald langgestreckte Blütentraube in den mannigfaltigsten Blütenfarben: weifs, kanariengelb, violett, karmoisin, karminrot, dunkelblau, dunkelblutrot, kupferrot, braunviolett etc. Ihre Blüten sind bald gefüllt und dann natürlich unfruchtbar, bald einfach und fruchtbar. Sie ist in den meisten dieser Beziehungen in hohem Grade variabel, ohne dafs man bisher die bestimmenden Ursachen dieser Variabilität kennt.

Zunächst war unsere Aufmerksamkeit auf die Frage gerichtet: *Welchen Einflufs hat die Samenbeschaffenheit auf die Ausbildung der Levkojenpflanze?*

Es war dabei nicht abgesehen auf die mancherlei bekannten Hypothesen, wonach bald aus kleinen verschrumpften, bald aus vollkräftigen Samen gefüllte Blumen hervorgehen sollen. Unsere gelegentlichen Beobachtungen sind diesen z. T. einander direkt widersprechenden Hypothesen, namentlich der ersteren, bisher nicht

besonders günstig gewesen; sie sollen im Sommer 1888 ganz speziell geprüft werden.

Wir haben vielmehr je 100 *gleichmäfsig* gebildete Samen von folgenden 12 Levkojensorten zum Vergleich gewäht und ihr verschiedenes *Verhalten bei der Keimung* zum Ausgangspunkt genommen. Die Samen waren von E. Benary in Erfurt bezogen und haben sich, soweit sie zur Blüte gelangten, als farbenecht und grofsblumig erwiesen.

1. Schwarzbraune Pyramiden-Sommer-Levkoje.
2. Violette Pyramiden-S.-L.
3. Himmelblaue Pyramiden-S.-L.
4. Rotbraune Riesen-Bomben-S.-L.
5. Karmoisin brennende Riesen-Bomben-S.-L.
6. Weifse Riesen-Bomben-S.-L.
7. Fleischfarbene Riesen-Bomben-S.-L.
8. Hellblaue Riesen-Baum-S.-L.
9. Kanariengelbe Englische S.-L.
10. Kupferrote Sommer-Levkoje mit Lackblatt.
11. Dunkelblutrote S.-L. mit Lackblatt.
12. Braunviolette S.-L. mit Lackblatt.

Aufserdem 3 Sorten Winterlevkojen: weifs, hellblau und dunkelkarmoisin.

Von obigen 12 Sorten sind später 3 Sorten ausgeschieden worden: No. 4, welche sich als Winter-Levkoje herausstellte und nicht zur Blüte gelangte; No. 7, deren Samen durchaus nicht keimten, und No. 11 aus anderen, später zu erörternden Gründen.

Der Versuch wurde nun (am 8. Mai 1887) in folgender Weise ausgeführt. Der Levkojensamen beginnt im Keimbett bei konstant 20 ° C. nach 1—2 Tagen seine Würzelchen herauszustrecken, und die Keimung ist unter diesen Umständen in 10 Tagen wesentlich beendet. Es wurden nun die nach 4 Keimungstagen im Keimapparat vorgefundenen, mit mindestens 10—15 Millimeter langen Würzelchen versehenen Pflänzchen, welche demnach am 2.—3. Tage, also *rasch*, zu keimen begonnen hatten, herausgenommen und in gute Gartenerde gesteckt. Was in den nächstfolgenden Tagen keimte, wurde weggeworfen, dagegen die am 9. und 10. Tage, also *langsam*, gekeimten Pflänzchen wiederum ausgepflanzt, zumeist in *denselben* grossen Blumentopf (4 Liter) mit ersteren, aber gesondert, indem

die schnell gekeimten von den langsam gekeimten durch einen Zwischenstab getrennt wurden. Da der Bestand etwas dicht erschien, wurden die Töpfe (am 10. Juni) bis auf 5 (einzeln 6) Individuen jeder Reihe ausgelichtet, das gewonnene Material, soweit es reichte, teils in 4 Litertöpfe mit Gartenerde umgepflanzt, teils in kleinere Töpfe mit absolut unfruchtbarem Tertiärsand,[1]) dem in der *einen* Reihe etwas Nährstofflösung (keine Volldüngung) zugefügt wurde. Die Töpfe wurden nun ordnungsmäfsig bewacht, begossen und behandelt. Die im sonnigen Vegetationshause aufgestellten (in Summa 567) Levkojenpflanzen besafsen nach dem Urteil zahlreicher gärtnerischen Sachverständigen, welche während des Sommers die Versuchs-Station durch ihren Besuch beehrten, einen durchaus normalen Wuchs. Sie zeigten jedoch, *im Zusammenhange mit der Versuchsbehandlung*, wesentliche Unterschiede, welche sich bezogen auf:

die *Geschwindigkeit der Entwickelung,*
die *Massigkeit der Pflanzen* und auf
die *Bildung gefüllter* und *einfacher Blüten.*

Was zunächst die *zeitliche Entwickelung* der Pflanzen betrifft, so wurde bei jeder Pflanze auf einem angehängten Zettel sorgfältig der Tag notiert, an welchem die erste Blütenknospe erschien und wann die erste Blüte sich eröffnete. Die nachfolgende tabellarische Übersicht sämtlicher Versuchspflanzen ergiebt, dafs die Anzahl Tage zwischen der Aussat und dem Hervortritt der ersten Knospe (Tab. A.) durchweg *gröfser* ist bei den Pflanzen gleicher Sorte aus *schwach keimenden Samen, und oft noch wesentlich die Keimungsdifferenz von 5—6 Tagen übertrifft.* Das Gleiche gilt für den Zeitpunkt der Eröffnung der ersten Blüte (Tab. B.). Die Fig. 1 (S. 35) stellt die extremen Entwickelungsverschiedenheiten der Pflanzen von No. 3 (himmelblaue grofsbl. Pyramiden-S.-L.) dar, photographisch aufgenommen[2]) am 8. Oktober, links die aus rasch, rechts die aus langsam keimenden Samen erwachsenen (je 5) Pflanzen. Letztere sind, wie Tab. B. ergiebt, auch später *nicht* zur Blüte gelangt.

---

1) Gütigst geliefert von Herrn v. Zehmen, Glashütte Johannisthal in Schlesien.

2) Die Versuchs-Station besitzt einen eigenen photographischen Apparat und ist dadurch in den Stand gesetzt, interessante Entwickelungsmomente der Versuchspflanzen jederzeit zu fixieren. Sämtliche Abbildungen dieser Abhandlung sind nach unserer eigenen photographischen Aufnahme hergestellt.

Tabelle A.

Erklärung der Zeichen in Tab. A und *B:* das Zeichen ∞ bedeutet, dafs die betr. Pflanze *nicht* zur Knospung bezw. Blütenentfaltung gelangt ist.

Die eingeklammerten Ziffern bezeichnen Pflanzen, welche *nach* dem Hinausschaffen der Pflanzen ins Winterquartier (20. Oktober, 165 Tage) die Knospe resp. Blüte gebildet haben.

Das Rubrum *a* bezeichnet die original 4 Liter-Töpfe mit Gartenerde; *b* = verpflanzt in eben solche; *c* dgl. in Sand mit etwas Nährstofflösung; *d* in Sand *ohne* Nährstofflösuug.

Bis zum Erscheinen *der ersten Knospe* waren verflossen (Tage):

Sorte No.	*a*	*b*	*c*	*d*	Zahl der Pflanzen
	1. Pflanzen aus schnell keimenden Samen.				
1	58 58 145 58 57	145 145 145	152 155	(199) (247)	12
2	57 58 58 58 54 54	61 61 67 67 66 71			12
3	73 72 71 72 73	75 156 145 156	(247) (247)	∞ ∞	13
5	66 68 71 (247) (247)	66 145 (247) 73			9
6	56 56 56 57 56		131 130	(247) 61	9
8	57 (247) (247) 67 (247)	73 73 (247) (247)			9
9	62 57 57 57 69	66 65 1)			7
10	54 57 57 57 54	61 72 71 55 58			10
11	65 56 67 61 69		69 85	85 85	9
12	54 54 54 56 54	54 54 55 71 55			10
	2. Pflanzen aus langsam keimenden Samen.				
1	58 74 74 69 57	145	145 158	(247) (247)	10
2	68 67 54 58 (242)	103 69 71 71			9
3	(220) (220) (220) (220) (220)	151	∞ ∞	∞ ∞	10
5	(247) (247) (247) (247) (247)	156 (247) 156 (247)			9
6	66 143 73 58 68 68		131 132	(247) (247)	10
8	(247) 76 (247) (247) (247)	159 (247) (247) (247) (247)			10
9	67 69 72 83 72	68 79 73 73 2)			9
10	58 58 75 78 57				5
11	73 71 67 73 74		107	(247)	7
12	58 57 58 54 165	67 63 65 69			9

1) Nur 1 Liter Erde.

2) Eine Pflanze eingegangen.

Tabelle B.

Bis zur *Eröffnung der ersten Blüte verflossen Tage*[1]):

Sorte No.	*a*	*b*	*c*	*d*	Zahl der Pflanzen
	1. *Pflanzen aus schnell keimenden Samen.*				
1	71 74 ∞ 69 70	∞ ∞ ∞	∞ ∞	∞ ∞	12
2	70 69 71 71 63 65	74 ∞ 81 83 78 ∞			12
3	85 83 82 83 84	86 ∞ ∞ ∞	∞ ∞	∞ ∞	13
5	81 84 90 ∞ ∞	77 ∞ ∞ ∞			9
6	66 66 66 69 66		(199) (200)	∞ 74	9
8	71 ∞ ∞ 79 ∞	88 84 ∞ ∞			9
9	73 71 68 70 82	78[2]) 76[2])			7
10	67 71 69 71 67	72 80 79 71 92			10
11	74 67 72 72 67		77 98	98 97	9
12	67 67 69 72 67	71 72 74 80 73			10
	2. *Pflanzen aus langsam keimenden Samen.*				
1	70 90 89 83 69	∞	∞ ∞	∞ ∞	10
2	82 83 63 72 ∞	117 79 82 85			9
3	∞ ∞ ∞ ∞ ∞	∞	∞ ∞	∞ ∞	10
5	∞ ∞ ∞ ∞ ∞	∞ ∞ ∞ ∞			9
6	77 ∞ 85 71 81 81		(209) (209)	∞ ∞	10
8	∞ 87 ∞ ∞ ∞	∞ ∞ ∞ ∞ ∞			10
9	82 78 84 71 84	86 96 88 87[3])			9
10	71 71 85 93 71				5
11	82 79 77 84 84		120	∞	7
12	76 72 76 69 ∞	76 76 75 81			9

Die vorstehenden Ziffern ergeben ein ungefähres Bild der Erscheinungen, welche im Leben freilich mit ungleich gröfserer Deutlichkeit zu beobachten waren, nämlich dafs die energisch gekeimten Levkojenpflanzen nicht blofs früher, sondern auch *mit gröfserer Regelmäfsigkeit und Sicherheit* zur Knospung und Blütenbildung gelangten, als die des entgegengesetzten Verhaltens. Die Zahl der zwar knospenden, nicht aber aufgeblühten Pflanzen ist in dem zweiten Abschnitte der Tabelle, welche die langsam keimenden Samen umfafst, weit gröfser, als in dem ersten Abschnitte. Auch

---

1) Die Reihenfolge der Pflanzen entspricht genau jener in Tab. A., so dafs bei jeder Sorte und Pflanze durch Subtraktion die Zeit zwischen Knospe und Blüte gefunden werden kann.

2) 1 Liter-Topf.

3) Eine Pflanze eingegangen.

dürfte zu erwägen sein, ob nicht solche Sommerlevkojen, welche ihren Florationsbeginn über einen gewissen Zeitraum hinaus verzögern und dabei häufig in der Schönheit der Blüte zurückstehen, bezüglich ihres Marktwertes eine zu grofse Einbufse erleiden.



Fig. 1.

Zusammenhang der Keimungsenergie mit der späteren Entwickelung. (Links die Pflanzen aus rasch keimenden, rechts aus langsam keimenden Samen.)

Ein zweiter Differenzpunkt in dem Verhalten keimungs-energischer u. lässig keimender Levkojen betrifft den Wuchs, die Kraft und Massenbildung der Pflanzen. Wenngleich in *dieser* Beziehung das Bodenvolumen, die Erdmischung und Düngung sich in hohem Grade geltend machen, so ist doch stets in einem Topfe, welcher Pflanzen ungleicher Keimungsenergie enthält, das Übergewicht der raschgekeimten Pflanzen unverkennbar. Die Bestimmung der gebildeten Trockensubstanz bestätigt diese Wahrnehmung vollkommen, wie Tab. C. S. 143 zeigt.

Tabelle C.

Im Durchschnitt lieferte *eine Pflanze* des Haupttopfes *(a)* an wasser- und sandfreier Substanz:

Sorte No.	schnell keimend	langsam keimend
1	2,771 g	1,690 g
2	3,316 „ [1])	3,395 „
3	2,423 „	1,106 „
5	3,281 „	1,647 „
6	2,506 „	2,117 „
8	3,737 „	2,044 „
9	2,364 „	1,779 „
10	3,173 „	1,847 „
11	3,904 „	1,722 „
12	2,657 „	1,754 „
Mittel	3,0132 g :	1,9101 g = 100 : 63,39

In dem *Sande* tritt dasselbe Übergewicht der energisch keimenden Pflanzen hervor. Die Sandtöpfe lieferten pro Pflanze

	schnell keimend	langsam keimend	
mit Nährstofflösung	1,489 g	1,006 g	= 67,56 pCt.
ohne „	0,586 „	0,217 „	= 37,03 „

Dieses Ergebnis ist um so auffälliger, als die aus träge keimenden Samen entsprossenen Levkojenpflanzen, wie wir sogleich sehen werden, zumeist einfach, d. i. fruchtbar blühen. Die Schotenbüschel nebst Samen machen aber im Durchschnitt *die Hälfte* der gesamten Trockensubstanz aus, oft mehr als dies; während von den meist gefüllt blühenden Pflanzen der schnell keimenden Samen nicht einmal die Blütenblätter exakt gesammelt werden konnten und daher *von der Gewichtsbestimmung ausgeschlossen worden sind.* Bei einer Probeermittelung betrug die Trockenmasse der Blumenblätter einer gefüllt blühenden Levkoje 0,86 Gramm. (Hierdurch wird auch die einzige scheinbare Ausnahme von der Regel Tab. C, No. 2 aufgehoben.) Es erhellt hieraus eine um so kraftvollere Entfaltung der vegetativen Sphäre der raschlebigen Pflanze.

Das überraschendste Ergebnis dieser Versuche war aber *die* Beobachtung, dafs bei allen Sorten die energisch keimenden Samen vorwaltend *gefüllte,* die träge keimenden ebenso vorwaltend *einfache* Blumen geliefert haben! Bei *einer* Sorte (No. 12) — der „braunvioletten grofsbl. Sommerlevkoje mit Lackblatt“ — waren von den 18 Pflanzen die 10 aus rasch keimenden Samen ent-

1) Ohne Blumenblätter s. folgende Spalte.

sprossenen sogar **ausnahmslos** gefüllt und die anderen 8, aus langsam keimenden Samen, **ebenso ausnahmslos** einfach (Fig. 2, 3 u. 4). Bei den übrigen 8 hierauf geprüften Sorten war eine Wirkung der Keimungs-Energie in der nämlichen Richtung sichtbar, wie es Tab. D zur Darstellung bringt.

Tabelle D.

Es blühten:

Sorte	*a* [1])		*b*		*c*		*d*		Summa	
No.	gef.	einf.	gef.	einf.	gef.	einf.	gef.	einf.	gef.	einf.
					1. Pflanzen aus schnell keimenden Samen.					
1	4	1	1	2	1	†	†	†	6	3
2	4	2	5	1	—	—	—	—	9	3
3	5	—	4	—	2	—	†	†	11	—
5	4	1	4	—	—	—	—	—	8	1
6	4	1	—	—	1	1	2	—	7	2
8	5	—	2	2	—	—	—	—	7	2
9	5	—	2	—	—	—	—	—	7	—
10	3	2	3	2	—	—	—	—	6	4
12	5	—	5	—	—	—	—	—	10	—
Sa.	39	7	26	7	4	1	2	—	71	15
					2. Pflanzen aus langsam keimenden Samen.					
1	3	2	—	1	†	†	—	2	3	5
2	1	4	—	4	—	—	—	—	1	8
3	—	5	—	1	†	†	†	†	—	6
5	1	4	—	4	—	—	—	—	1	8
6	2	4	—	—	1	1	—	2	3	7
8	3	2	2	3	—	—	—	—	5	5
9	2	3	2	2	—	—	—	—	4	5
10	3	2	—	—	—	—	—	—	3	2
12	—	4 [2])	—	4	—	—	—	—	—	8
Sa.	15	30	4	19	1	1	—	4	20	54

Von 100 blühenden Pflanzen der 9 Sorten waren hiernach:

	gefüllt	einfach
aus schnell keimenden Samen	82,56	17,44
„ langsam „ „	27,03	72,97

Oder: auf 100 Pflanzen mit gefüllten Blüten kommen einfache:

---

1) Bezeichnung wie in Tab. A.

2) An einer Pflanze vertrockneten die Knospen, bevor sie bestimmbar waren.

†) Knospen nicht weiter entwickelt, unbestimmbar.



Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

Zusammenhang der Keimungsenergie der Samen mit der Geschlechtsbildung der Levkoje.
(Fig. 2 und 3 [links] Pflanzen aus rasch keimenden Samen; Fig. 3 [rechts] und Fig. 4 aus langsam keimenden Samen.)

aus schnell keimenden Samen 21
„ langsam „ „ 270.

Wir mufsten uns nun fragen, ob das überraschende Ergebnis denn wirklich ein schon *im Samen vorher bestimmtes* oder erst in einem späteren Stadium der Entwickelung durch Boden, Licht, Wärme, Feuchtigkeit beeinflufsbares Phänomen sei. Die Antwort fällt zweifellos dahin aus, dafs die *wirkende Ursache bereits im Samen belegen war.* Denn

1) in Bezug auf Sonnenbeleuchtung, Bodengüte, Temperatur und Feuchtigkeit sind ja beide Kategorieen von Pflanzen so absolut gleich beeinflufst worden, wie es nur bei in *einem* Topfe wachsenden Pflanzen möglich ist;

2) waren die in den Töpfen mit *unfruchtbarem Sande* wachsenden Pflanzen zwar an sich weit dürftiger, als die in den Töpfen mit fruchtbarer Gartenerde stehenden; aber in dem beregten Blühcharakter machte sich die Keimungs-Energie der Pflanzen des Sandes ebenso entschieden geltend, wie in der Massenbildung;

3) fast niemals findet man an einer gefüllten Levkojen-*Blume* mit 10 bis 30 Einzelblüten auch nur *eine* einfache Blüte, und umgekehrt!

4) einen ferneren Beweis dafür, dafs hier eine *angeborene* Erscheinung der Gesamtpflanze vorliegt, erblicken wir in den Ergebnissen unserer weiterhin zu besprechenden *Kreuzungsversuche,* durch welche gleichfalls dem *Samen* gewisse Entwickelungsrichtungen unabänderlich aufgeprägt wurden. —

Betrachten wir nun die Erscheinung etwas näher.

Das Gefülltblühen der Levkojen ist ein Produkt der gärtnerischen Hochkultur und Zuchtwahl, welche bewirkt, dafs die an der einfachen Levkojenblüte aufser den 4 Kelch- und Blumenblättern vorhandenen 6 Staubgefäfse, sowie der zweifächerige Fruchtknoten mit 40 und mehr Samenknospen, sich sämtlich zu gefärbten Blumenblättern zurückbilden. In der Tat entspricht die Zahl der Blumenblätter in den gefüllten Blüten annähernd der Gesamtzahl der zu solcher Rückbildung vorhandenen Organ-Anlagen. Bei der Auszählung der Blumenblätter einer Anzahl gefüllter Blüten ergaben sich Schwankungen von 47 bis 66 Blumenblättern. Die Samenzahl in einer reifen Schote schwankt zwischen 30 und 45 (nicht alle Samenknospen gelangen zur Ausbildung). Rechnen wir nun die Kelch- und Blumenbläter, Staub- und Fruchtblätter nebst

Samenknospen zusammen, so erhalten wir 46—61 Blattorgane. Die „Füllblätter" vermehren sich jedoch nach und nach an der Spitze der langsam vorschreitenden Vegetationsaxe, und ihre Zahl kann daher eine gröfsere werden, als wenn der geschlossene Fruchtknoten Samenknospen gebildet hätte. Das Gefülltblühen der Levkoje ist eine Art „Durchwachs"; die Blütenaxe kann 2—3 cm lang werden, bleibt jedoch stets kürzer, als die Columella in normaler Entwickelung zur Frucht sich strecken würde.

Wir nannten das Gefülltblühen eine *Rückbildung.* Was uns aus ästhetischem Gesichtspunkte und dem Gärtner im Handelsinteresse als ein anzustrebendes Ziel erscheint: die Hervorbringung gefüllter Blumen, ist aus dem Gesichtspunkte objektiver Naturbetrachtung ein Rückgang komplizierter in einfache Organe, d. i. eine Verkümmerung, welche zugleich die Fortpflanzungsfähigkeit aufhebt und damit die Fortexistenz der Gattung bedroht.

Es scheint nun eine spezifische Eigentümlichkeit jeder der zahlreichen kultivierten Levkojen-Sorten zu sein, *mehr oder weniger* Pflanzen mit gefüllten Blüten hervorzubringen. Es kommen Sorten vor, welche *ausschliefslich einfache* Blüten tragen, man mag sie behandeln wie man will. Dahin gehört nach unseren Beobachtungen die No. 11 „dunkelblutrote, grofsblättrige Sommer-Levkoje mit Lackblatt". Unter den Versuchssorten war sie die einzige solchen Verhaltens, und wurde deshalb bei der Erörterung der Blühverhältnisse aufser Betrachtung gelassen. Sie ist noch nicht kulturreif. Andererseits hat man einzelne hochedle Levkojensorten vollständig wieder aus den Katalogen verschwinden gesehen, weil schliefslich *keine* Pflanze mehr fruchtbar blühte, mithin die Form, mangelnder Samenbildung halber, erlöschen mufste!

Der Gärtner hat es nun einigermafsen in der Hand, in der Levkojenzucht willkürlich gefüllte oder einfache Blumen zu erziehen, je nachdem er Verkaufsblumen oder Samen zu gewinnen wünscht. Es sind einfach die zuerst auflaufenden Pflänzchen, als wahrscheinlich *gefüllt* blühende, gesondert auszupflanzen; je früher sie keimten, desto besser![1]) Andererseits wird der *Samenzüchter* die *spät* ge-

---

1) Auch unsere Versuche hätten mutmafslich noch prägnantere Resultate geliefert, wenn wir anstatt des 2.—3. und 9.—10. Tages die am 1. oder 2. und am 11. oder 12. Tage auflaufenden Pflänzchen zum Vergleich gewählt hätten In dieser Richtung werden wir im Sommer 1888 weiter arbeiten.

keimten Pflänzchen auswählen, um eine gröfsere Anzahl fruchtbarer Pflanzen zu erhalten. Welcher Vorteil hieraus bei der Zucht der *Winterlevkojen* erwächst, bedarf nur angedeutet zu werden. Es ist z. B. unnötig, den Raum des Winterquartiers zu verschwenden an Töpfe, welche voraussichtlich nur einfache Blüten tragen werden. Dafs aber unsere Beobachtungen auch für *Winterlevkojen* (wahrscheinlich auch für andere Gartenblumen) zutreffen, hoffen wir im Sommer 1888 an den zu diesem Zweck im Sommer 1887 angesetzten Versuchsreihen zu erörtern.

Obige Mitteilungen bedürfen der *praktischen Prüfung.* Wir wünschen und hoffen, dafs solche vielerorts erfolgen wird, wollen jedoch darauf hinweisen, dafs für diese Prüfung weder die halbwilden, starr einfach blühenden, wie unsere No. 11, noch auch bereits überbildete Sorten mit vorherrschend gefüllten Blüten gewählt werden sollten, vielmehr solche Sorten, welche durch längere Kultur bereits zur Bildung einer etwa gleichen Prozentzahl gefüllter und einfacher Blüten hingeführt, einen gewissen biegsamen, plastischen Charakter angenommen haben, der sie der experimentellen Behandlung zur Erforschung naturgesetzlicher Beziehungen zugänglich macht. Ausgezeichnet dürften sich hierzu Sorten, wie unsere No. 12, *„braunviolette grofsblättrige Sommerlevkoje mit Lackblatt“*, empfehlen.

XLIII. Untersuchungen über den Einflufs der Kreuzbefruchtung auf die Nachkommenschaft.

Die zu den nachfolgenden Untersuchungen verwendete *Sommerlevkoje,* Matthiola annua L., ist für Kreuzungsversuche aufserordentlich gut geeignet. Ihre Staubgefäfse sind schon angelegt in der kaum stecknadelkopfgrofsen Knospe; man kann daher, wenn die letztere 1—1 ½ mm grofs ist, an einem mikroskopischen Querschnitt *mit Sicherheit* erkennen, ob die Blüte einfach oder gefüllt wird. Im letzteren Falle erscheint der Gipfel der kleinen Blütenachse gekrönt von zahlreichen mikroskopischen Blättchen, im ersteren Falle sind bereits 6 charakteristisch figurierte Staubbeutel vorhanden.[1]) Es genügt die Untersuchung *einer* Knospe, da alle

1) Es bedarf daher nicht erst des bisweilen empfohlenen *Zerbeifsens der Knospen,* wobei die einfachen süfser schmecken, die gefüllten zwischen den

Blüten einer Levkojentraube, wie bereits früher (S. 146) bemerkt, geschlechtlich gleichwertig zu sein pflegen.

Die Staubbeutel der Levkojenblüte platzen schon lange bevor die Corolla sich öffnet. Wird eine kaum um $^1/_3$ über den Kelch vorragende, noch geschlossene Blumenkrone künstlich geöffnet, so findet man meist die Kolben der vier längeren Staubfäden bereits aufgeplatzt. Eine Fremdbestäubung ist daher bei der Levkoje wo nicht ausgeschlossen, doch sehr erschwert; sie käme meist zu spät. Zur Aushilfe, wenn die 4 längeren Staubgefäfse aus irgend einem Grunde den Dienst versagen, können die 2 kurzgestielten Antheren dienen, da diese weit später aufplatzen. Auch sind sie mit kräftigen Honigdrüsen an ihrer Basis besetzt, welche Insekten anlocken und den 4 langgestielten Staubkolben fehlen. Die abwärts geneigten Gipfelhaare an den *Schmalseiten* des Fruchtknotens, wo die 2 kurzen Staubgefäfse ihren Sitz haben, erscheinen oft noch frisch und empfängnisfähig, wenn die Haare der Breitseiten, an denen die 4 längeren Staubfäden sich paarweise gegenüberstehen, bereits welk und schlaff geworden sind. Die Bestäubung wird bei der Levkojenblüte aufserdem dadurch gesichert, dafs der Fruchtknoten beim Emporwachsen zwischen den langgestielten Antheren, welche ihn anfangs weit überragen und an der Innenseite aufplatzen, sich hindurchdrängen mufs, wobei er einer beträchtlichen Staubaufnahme nicht wohl entgehen kann.

Man mufs also mit der Kreuzung bei Levkojen möglichst frühzeitig vorgehen, um des Erfolges sicher zu sein. *Vor dem Aufblühen* sind die Staubgefäfse in der vorsichtig geöffneten Blüte abzuschneiden, nachdem man sich überzeugt hat, dafs *keine* Anthere bereits aufgeplatzt war. Alsdann wird die künstliche Bestäubung des Fruchtknotengipfels mittelst einer feinen Messerspitze, welche am besten zuvor an einer Spiritusflamme gezogen wurde, um etwa anhaftende Pollenkörner zu beseitigen — mit einer kleinen Menge Staubes der dazu ausersehenen Blüte vollzogen. Die der kastrierten benachbarten Blüten werden *entfernt*, über die befruchtete Traube mittelst eines Holzstabes ein Becherglas gestülpt (Fig. 1 und 2)

Zähnen knirschen sollen. Dieses Merkmal, für welches ohnehin ein vorgeschritteneres Stadium abzuwarten wäre, als für die mikroskopische Untersuchung, ist doch etwas zu subjektiv und unsicher!

dessen untere Öffnung mit Gaze verbunden und mit Baumwolle gedichtet wird, um fremde Pollen und Insekten abzuhalten, und die Operation ist vollendet.

Auf diese Weise wurden bereits im Sommer 1886 an der Versuchs-Station eine Reihe von Kreuzungsversuchen ausgeführt, und dafs die obigen Vorsichtsmafsregeln von Erfolg gewesen, die Versuche gelungen sind, das hat die Aussaat der so gewonnenen Samen im Jahre 1887 erwiesen, indem sie in jeder Kreuzungsreihe ein unter sich sehr übereinstimmendes Produkt geliefert hat.

Da auch hier unser nächstes Augenmerk auf die Bedingungen gefüllter und einfacher Blüten gerichtet war — woneben jedoch die Blütenfarbe, die Stammhöhe, die Form der Traube etc. beachtet wurde —, ist die Auswahl der zu kreuzenden Levkojensorten hiernach getroffen worden. Man wählte von den in unserer Kultur befindlichen Sorten folgende 7 aus:

1. Weifse
2. Violette
3. Karminf.

} Engl. Sommerlevkoje, „Dwarf German Tenweek Stocks."

4. Weifse
5. Karmoisinf.

} grofsblumige Riesen-Baum-S.-Levkoje, „German Tenweeck Stocks, large flowering Giant or Tree-"

6. Karminf.
7. Dunkelblaue

} Engl. grofsblum. S.-Levkoje, „Large flowering Dwarf Germ. Tenweek Stocks."

Von diesen 7 Sorten mufsten No. 4 und 5 ausgeschieden werden, da sie nur sterile und impotente (gefüllte) Blüten brachten. Die übrigen 5 haben 1886 aus den Handelssamen folgende Florationscharaktere gezeitigt. Auf je 100 Pflanzen blühten:

No. Sorte	gefüllt	einfach
1	80	20
2	30	70
3	20	80
6	30	70
7	30	70

Mit Ausnahme der No. 1 sind also die 4 übrigen Sorten geneigt, *vorherrschend einfach* zu blühen.

Es wurden nun zunächst einige Blüten jeder der 5 Sorten *mit eigenem Pollen* befruchtet. Ferner wurde der Blütenstaub einer Pflanze der vorherrschend *gefüllten* weifsen, kugeltraubigen Sorte

No. 1 auf Fruchtknoten der vorherrschend *einfach* blühenden langtraubigen Sorten No. 2, 6 und 7 übertragen, und drittens vice versa Pollen von No. 2 und 6 auf No. 1. Endlich sind auch die No. 2 mit Pollen von No. 6 und No. 3 und 6 mit Pollen von No. 7 befruchtet worden.

Bei der Aussaat des Produkts vorstehender Kreuzungsversuche im Frühjahr 1887 hat sich nun folgendes ergeben.

In der *Blütenfarbe* des Kreuzungsprodukts kommen beide Elternpflanzen ziemlich *gleichmäſsig* zum Ausdruck. Das Violett, Karmin und Dunkelblau der Stammblüte erscheint durch die Kreuzung mit der weiſsen Sorte nur abgeblaſst, gleichgültig *welche* Stammsorte den Blütenstaub hergeliefert hat. Es ist sogar sehr schwierig, einen Unterschied in der Farbe der Kreuzungsprodukte von Karmin und Weiſs gegenüber Dunkelblau oder Violett und Weiſs zu erkennen. Die chemische und botanische Natur der Levkojenfarbstoffe in Blüten und Samen, sowie die Bedingungen ihrer Entstehung haben uns bereits eingehend beschäftigt; nach Wiederholung und Vervollständigung unserer diesbezüglichen Untersuchungen werden wir nicht ermangeln, deren Resultate am vorliegenden Orte mitzuteilen. Denn die übliche Farbenzeichnung der Gartenblumen ist ein Gegenstand, welcher einer wesentlichen Verbesserung, im Sinne der Berichtigung, zugänglich ist. „Violett“ und „Dunkelblau“ der Handelsblumen zu unterscheiden ist oft sehr schwer, bisweilen unmöglich, und die Bestätigung mancher Farbe, z. B. „Himmelblau“ u. a., erfordert oft etwas viel „guten Willen“.

Wir stellen uns die Farbentöne unserer Blüten als *Dauerprodukte* einfach dadurch her, daſs mehrere in Pulverform käufliche Farbstoffe in einem Achatmörser zusamengerieben werden; bei den Kreuzungsprodukten also, wo Weiſs konkurrierte, die Farbe der Mutterpflanze mit einer entsprechenden Menge Weiſs. Es wurde dazu in der Regel das Farbenstadium der *frisch entfalteten* Blüte zum Muster genommen. Zumeist reichen 2 Farben des Handels aus, um die Nuance einer Levkojenblüte getreu herzustellen; selten muſs noch eine dritte, z. B. etwas Braun, herangezogen werden. Diese Produkte werden in kleinen Glasröhrchen, behufs späterer Vergleichungen, trocken und dunkel aufbewahrt.

Als Anhalt für eine zutreffende und übereinstimmende Charakteristik der Blütenfarben dient sehr zweckmäſsig die *„Internationale*

Farbenskala" von *Radde,* welche 882 verschiedene Nuancen von 21 „Kardinaltönen", mit unveränderlichen Metallfarben darstellt und zur objektiven Bezeichnung einer Farbennuance innerhalb des Kardinaltones mit einer Ziffer und einem Buchstaben ausreicht. Ein gröfseres gärtnerisches Etablissement sollte die Benutzung dieser Skala nicht



Fig. 1. Fig. 2.

Einflufs des Pollen bei der Kreuzbefruchtung der Levkoje.
Fig. 1. Weifse Engl. Sommer-L. (No. 1). Fig. 2. Violette Engl. Sommer-L. (No. 2).

verabsäumen; dieselbe ist der weitesten Verbreitung würdig, zumal ihr Preis nur 24 M. beträgt.[1]) Allerdings fehlen in der Skala,

---

1) Zu beziehen aus dem „stenochromatischen Institut von O. RADDE" in Hamburg.

trotz ihrer Mannigfaltigkeit, einige Töne, welche die Blumenwelt häufig darbietet. Eine Erweiterung der Skala dürfte jedoch nicht ausgeschlossen sein, und jedenfalls ist die so vermittelte Bezeichnung, welche sich durch Vereinbarung bald allgemein einbürgern dürfte, präziser und zuverlässiger, als die herkömmlichen, etwas



Fig. 3. Fig. 4.

Einflufs des Pollen bei der Kreuzbefruchtung der Levkoje.

Fig. 3. Kreuzung von No. 2♀ × 1♂. Fig. 4. Kreuzung von No 1♀ × 2♂.

vagen und — bedingt durch die Schwierigkeit der Sache — oft unzutreffenden Namengebungen der Herren Züchter.

In der *Form der Blütentraube* („Blume“ des Sprachgebrauchs) kommt bei dem Kreuzungsprodukt der Levkoje schon entschiedener das *männliche Stammprinzip* zum vorherrschenden Ausdruck. Die

weifse Englische Sommerlevkoje z. B. (No. 1) hat einen kurzen, fast kugeligen Blütenstand (Fig. 1). Die „Blume“ der *violetten* gleichnamigen Sorte (No. 2) besitzt eine langgestreckte Form (Fig. 2). Durch Uebertragung des Blütenstaubes der weifsen auf den Fruchtknoten der violetten Sorte (1886) sind nun 1887 die in Fig. 3 abgebildeten Pflanzen entstanden, durch Übertragung des Pollen der violetten auf die weifse die Pflanzen der Fig. 4. — Für die *Gesamthöhe der Pflanzen* gilt nahezu das Gleiche, ebenso für die gebildete *Trockensubstanz.* Schon ein flüchtiger Blick auf die Abbildungen Fig. 1—4 läfst eine unzweifelhafte Ähnlichkeit der Kreuzungsprodukte *mit der Vaterpflanze* erkennen: Fig. 3 mit Fig. 1, Fig. 4 mit Fig. 2. Sorgfältige Bestimmungen nach Mafs, Zahl und Gewicht bestätigen diesen Eindruck (Tab. A). Auch die Kreuzungen von No. 1 und 6 betätigen ganz analoge Beziehungen *des Vaters* zum Charakter des Blendlings; die anderen Sorten weisen ihren Kreuzungen hier und da kleine Widersprüche auf. Das ist nicht befremdlich. Einzelne Abschwächungen derartiger Wirkungen sind von vornherein zu erwarten. Sie werden herbeigeführt durch individuelle Dispositionen des Samens und zufällige Nebenwirkungen — wir erinnern nur an die unserer XLII. Mitteilung erörterte *Keimungs-Energie* der Samen, welche in den vorliegenden Versuchsreihen allerdings nicht wesentlich verschieden war. Auch wird eine bereits ausgeprägtere „Konstanz“ des einen oder anderen Kreuzungsfaktors ihres Einflusses auf den Charakter des Produkts nicht gänzlich ermangeln. Eine so stark befestigte Sorte scheint namentlich die dunkelblaue grofsbl. Engl. Sommer-L. No. 7 zu sein. Wenn trotzdem in den folgenden Ziffern eine wesentlich übereinstimmende Wirkung der Vaterpflanze auf die morphologische Gestaltung des Levkojenblendlings, namentlich in den beiden Hauptreihen No. 1 × 2 und 1 × 6, sich ausspricht, glauben wir uns um so mehr berechtigt zu der Annahme, dafs hier eine naturgesetzliche Beziehung angedeutet wird.

Der folgenden Übersicht (Tab. A) liegt die Messung und Analyse sämtlicher Pflanzen der Original-4-Litertöpfe zu Grunde.

Tabelle A.

(„♀“ bezeichnet die weibliche Pflanze. — „♂“ diejenige, welche den Blütenstaub hergeliefert hat.)

Eine Pflanze im *Durchschnitt* ergab:

Sorte No.	Stammhöhe	Traubenlänge	Trocken-substanz
1 ♀ × 1♂	336,2 mm	55,9 mm	2,045 g
2 ♀ × 2♂	439,4 „	141,0 „	3,141 „
2 ♀ × 1♂	349,7 „	63,6 „	1,849 „
1 ♀ × 2♂	447,0 „	144,5 „	2,845 „
1 ♀ × 1♂	336,2 „	55,9 „	2,045 „
6 ♀ × 6♂	472,7 „	146,7 „	2,572 „
6 ♀ × 1♂	377,7 „	63,6 „	2,100 „
1 ♀ × 6♂	456,4 „	193,2 „	1,851 „
7 ♀ × 7♂	448,9 „	105,4 „	2,939 „
7 ♀ × 1♂	478,5 „	111,5 „	2,525 „
3 ♀ × 3♂	569,6 „	163,8 „	2,924 „
3 ♀ × 7♂	505,5 „	110,5 „	3,253 „
6 ♀ × 7♂	410,1 „	71,0 „	2,560 „
2 ♀ × 6♂	423,9 „	87,9 „	2,717 „

In noch weit höherem Grade beständig, als die Gestaltbildung, hat die *Geschlechtsbildung* der Levkojen *unter dem mafsgebenden Einflusse der Pollenpflanzen* gestanden. Der Samenknospe, welche kreuzbefruchtet wurde, ist in dieser Beziehung vorherrschend der Stempel der männlich fungierenden Sorte aufgeprägt worden. Die *weifse Engl.* Sommer-Levkoje z. B. hat ihre Tendenz, überwiegend gefüllt zu blühen, auf die Samen der eigenen, wie auf andere, einfach blühende Sorten durch ihren Blütenstaub vererbt, ist dagegen ihrerseits durch den Blütenstaub von Sorten mit der Tendenz zu einfacher Blüte in entgegengesetzter Richtung energisch beeinflufst worden.

In der folgenden Übersicht (Tab. B) sind sämtliche (je 20—25) Pflanzen aller Töpfe einer Versuchsreihe vertreten. Je 100 Pflanzen aus Samen, welcher 1886 durch künstliche Befruchtung gewonnen war, blühten 1887 wie folgt:

Tabelle B.

Sorte No.		gef.	einf.
1 ♀ × 1 ♂	Weifse Engl. S.-L.	63	37
2 ♀ × 2 ♂	Violette dgl.	0	100
2 ♀ × 1 ♂		60	40
1 ♀ × 2 ♂		0	100
1 ♀ × 1 ♂		63	37
6 ♀ × 6 ♂	Karminf. grofsbl. Engl. L.	0	100
6 ♀ × 1 ♂		50	50
1 ♀ × 6 ♂		29	71
7 ♀ × 7 ♂	Dunkelblaue grofsb. E. L.	0	100
7 ♀ × 1 ♂		65	35
2 ♀ × 6 ♂		27	73
3 ♀ × 3 ♂	Karminf. Engl. S.-L.	38	62
3 ♀ × 7 ♂		0	100
6 ♀ × 7 ♂		0	100

Der Einflufs des Pollenstaubes auf den Blühcharakter ist in allen Sorten sichtbar.

Die reine Inzucht der vorwiegend einfach Blüher hat (mit Ausnahme von Nr. 3) eine starke Erhöhung dieser Tendenz gegen 1886 zur Folge gehabt. Bei der Kreuzung von No. 2♀ × 6♂, welche 27 pCt. Gefülltblüher erzeugte, während beiden Elternsorten (richtiger die Stiefgeschwister der Kreuzprodukte) 1887 ausschliefslich einfach blühten, ist daran zu erinnern, dafs die wirklichen Stammpflanzen 1886 (s. o.) je 30 pCt. Gefülltblüher aufweisen, womit also das Kreuzungsprodukt nicht im Widerspruch steht.

Die Abbildungen Fig. 1—4, welche die weifse und violette englische Sommerlevkoje (Stammpflanzen und deren Blendlinge) repräsentierrn, lassen auch die hier fraglichen Verhältnisse genugsam anschaulich hervortreten.

Die *Bodenbeschaffenheit* hat auf das Verhältnis des Gefüllt- und Einfachblühens der Levkojen *keinen* ersichtlichen Einflufs ausgeübt. Dafür bieten die Abbildungen Fig. 5—8, welche die Kreuzungsprodukte der No. 1♀ × 2♂ darstellen, einen Beleg.[1]) Wie

1) Fig. 5 ist identisch mit Fig. 4. Erstere wurde 6 Tage später und zufällig in etwas anderer Stellung des Topfes aufgenommen; auch ist das Gröfsenverhältnis von Fig. 1—4, infolge etwas weiteren Abstandes des Apparats von den Objekten, etwas kleiner (7 : 9) als von Fig. 5—8.

dürftig auch die 3 Pflänzchen des unfruchtbaren Sandes (Fig. 8) gewachsen sind, und wie gering die Zahl der gebildeten Schoten (2,2 und 1); sie haben doch ebensowenig auch nur *eine* gefüllte Blüte erzeugt, wie die mit Nährstofflösung begossenen oder die in fruchtbarer Gartenerde erwachsenen Pflanzen dieser Reihe. Dagegen sind z. B. die 3 Blumen des Sandtopfes der Reihe (7 ♀ × 1 ♂) sämtlich gefüllt, bei einem Gesamtverhältnis der Reihe von 65 pCt. Gefülltblühern zu 35 pCt. Einfachblühern.

Kurz wiederholt ist also Ergebnis unserer Kreuzungsversuche dieses: dafs bei der Nachkommenschaft der Gartenlevkoje *die Eigenschaften der Vaterpflanze überwiegen*: am beständigsten in der *Geschlechtsbildung* (Erzeugung gefüllter oder einfacher Blüten), etwas weniger beständig, aber doch deutlich, in der *Gesamtform der „Blume“*, kaum merkbar in der *Blütenfarbe.* Ist die Sorte, von welcher der Blütenstaub stammt, zur Bildung gefüllter Blüten geneigt, so wird dies auch bei dem Kreuzungsprodukt der Fall sein; und umgekehrt. Es mufs auf diesem Wege möglich sein, eine an sich schöne Levkojensorte, welche nur darin fehlt, dafs sie überwiegend einfach blüht, in dieser Richtung durch Kreuzung gärtnerisch zu veredeln. Weniger Erfolg verspricht das entgegengesetzte Verfahren: Übertragung der Pollen dieser zu veredelnden Sorte auf Blüten einer anderen, mehr gefüllt blühenden Sorte. Bei derartigen Kreuzungen dürfte jedoch zu beachten sein, dafs die oben erwähnten *Vorsichtsmafsregeln* gegen den Zutritt fremden Blütenstaubes *unerläfslich* sind, und dafs das in der gärtnerischen Praxis bei Kreuzungen übliche, etwas rohe (an seinem Orte vollberechtigte) Verfahren, weil es unfreiwillige Fremdbestäubungen nicht ausschliefst, starke Fehlerquellen enthält.

Es ist uns wohl bewufst, dafs man bei der Kreuzung von *Arten* eine verschiedene Wirkung des männlichen und weiblichen Elements nicht annimmt. Wir stellen unsere thatsächlichen Beobachtungen, welche für die Nachkommenschaft *hochveredelter Culturformen* zu einem positiven Resultate zu führen scheinen, der unbefangenen Kritik anheim.

Unsere Aufgabe für die bevorstehende Vegetationsperiode wird es sein, an den zahlreichen erneuten Kreuzbefruchtungen, welche im Sommer 1887 ausgeführt wurden, den gewonnenen Gesichtspunkt weiter auszubeuten, zugleich aber dessen Tragweite auf die

Gartenformen anderer Gattungen zu verfolgen. Sollten sich die bei der Levkoje angedeuteten Beziehungen des männlichen Prinzips zu



Fig. 5. Fig. 6.

Kreuzungsprodukte der violetten mit der weißen Engl. S.-Levkoje (No. 1♀ × 2♂). Fig. 5, 4 l-Topf mit Gartenerde. Fig. 6, 1 l-Topf mit Gartenerde. —

dem Charakter der Nachkommenschaft bei Kreuzungen von allgemeinerer Gültigkeit erweisen, so würden sich daraus Konsequenzen

ergeben, welche, über das rein gärtnerische Interesse hinaus, den Bemühungen hervorragender Männer um die Züchtung edlerer neuer Kulturformen durch Kreuzung vielleicht einen handlichen Fingerzeig darbieten dürften. Es würde uns zur Genugthuung gereichen,



Fig. 7. Fig. 8.

Kreuzungsprodukte der violetten mit der weifsen Engl. S.-Levkoje (No. 1 ♀ × 2 ♂).
Fig. 7, 1 l Sand mit etwas Nährstofflösung begossen. — Fig. 8, 1 l Sand ohne Nährstofflösung.

wenn die Nachprüfung diese Erstlingsarbeiten der gärtnerischen Versuchs-Station bestätigen, und die Praxis sie zu brauchbaren Erfolgen ausbilden könnte.



Die physiologische Bedeutung der sogenannten Stärkescheide.

Von

H. HEINE,

Assistenten a. d. pflanzenphysiologischen Versuchs-Anstalt Karlsruhe i. B.

Aus der Erkenntnis, dafs entsprechend der fortgeschrittenen Ausbildung der höheren Pflanzen die verschiedenen Lebensfunktionen, welche sich bei den niedern Organismen in einer oder nur wenigen, mehr weniger gleichartigen Zellen abspielen müssen, auch auf verschiedene Organe verteilt seien, folgte naturgemäfs die Notwendigkeit des Vorhandenseins von Verbindungswegen zwischen diesen einzelnen Organen, vermöge deren die an der einen Stelle neugebildeten oder von aufsen fertig aufgenommenen Stoffe nach denenigen Punkten geleitet werden können, welche dieser Stoffe bedürfen, ohne im stande zu sein, sie sich selbständig direkt zu verschaffen. Den Wurzeln z. B. müssen, da ihnen Assimilationsorgane fehlen, Kohlenhydrate, die in den Blättern gebildet sind, zugeführt, den Blättern dagegen müssen von jenen aus dem Boden aufgenommenes Wasser und anorganische Bildungsmaterialien zugeleitet werden; wachsende Pflanzenteile, hervorbrechende Knospen, Blüten, Samenbildungen etc. brauchen unter anderem eiweifsartige Stoffe, zu deren Bildung sie selbst nicht befähigt sind, und die sie daher von anderwärts beziehen müssen.

Es entspricht nun der Idee vom „Prinzip der Arbeitsteilung", auch den Leitungsbahnen, welche diese Kommunikation besorgen, möglichst beschränkte Funktionen zuzuschreiben, denn es ist zweifellos richtig, dafs, je einseitiger die Aufgabe einer solchen Leitung ist, dieselbe von ihr mit um so gröfserer Sicherheit übernommen

und besorgt werden kann. Es ist ja bekannt, dafs die Beförderung des Wassers in den Gefäfsen, bezw. gewissen Partieen des Holzes stattfindet; für die stickstoffhaltigen Substanzen, besonders Eiweifsverbindungen, werden die Siebröhren und Kambiformzellen des Phloëmteils der Gefäfsbündel in Anspruch genommen, und das regelmäfsig beobachtete Vorkommen von Stärkekörnern in gewissen Gewebselementen, welche an der Grenze zwischen dem Bastteil der Gefäfsbündel und dem gewöhnlichen Grundparenchym sich vorfinden, hat zu der Annahme geführt, dafs die genannte Gewebeschicht, von Sachs mit dem Namen „Stärkescheide“ belegt, in erster Linie den Transport eines bestimmten Kohlenhydrates, der Stärke nämlich, zu besorgen habe, dafs in ihr die „Wanderung der Stärke“ vor sich gehe — „wenn die Menge der wandernden Stoffe keine beträchtliche ist. Bei ausgiebiger Stoffwanderung dagegen, wie z. B. in Keimpflanzen und Frühjahrstrieben, wird das gesamte Leitparenchym als Leitungsbahn benutzt. So gewährt der Strom der wandernden Stoffe das Bild eines regulierten Flusses oder Stromes mit seinem für niedrigen oder mittleren Wasserstand berechneten Bette und seinem Inundationsgebiete, das vom Hochwasser überschwemmt wird.“ [1])

Thatsächliche Angaben über diesen Vorgang finden sich verhältnismäfsig wenige in der Literatur; sie gründen sich alle mehr oder weniger auf eine ältere Abhandlung von Sachs „Über die Stoffe, welche das Material zur Bildung der Zellhäute liefern.“ [2]) Während Sachs sich in dieser Abhandlung über die Funktion der Stärkescheide — die hier auch von ihm den Namen erhalten hat — noch mit einiger Reserve ausspricht, bildet sich bei ihm in seinen späteren Publikationen immer mehr die Annahme heraus, dafs eben diese Gewebeschicht ausschliefslich den Transport der Stärke zur Aufgabe habe. So lesen wir z. B. in seinen *Vorlesungen über Pflanzenphysiologie* [3]):

„Innerhalb der bereits ausgewachsenen Teile der Sprofsachen, Blattstiele und Blattnerven wandert nun die Stärke von den Reservestoffbehältern oder Assimilationsorganen zu den wachsenden Teilen hin, vorwiegend oder ausschliefslich

---

1) Haberlandt, die physiologischen Leistungen der Pflanzengewebe (Encyklopädie der Naturwissenschaften, Trewendt, Breslau, I. Abt. I Teil, Bd. 2, p. 661.

2) Pringsheims Jahrbücher, Bd. 3, p. 183 ff.

3) 1882, p. 433.

in derjenigen Parenchymschicht, welche die Gefäfsbündel unmittelbar umgiebt oder bei vielen Dikotylen als eine geschlossene Schicht sämtliche Blattspuren in der Sprofsaxe von der Rinde trennt, dieselbe Schicht, die wir früher schon[2]) als die *Endodermis* kennen gelernt haben, die ich aber vor langer Zeit (siehe oben) eben wegen dieser Funktion als Stärke führende Schicht in die Physiologie eingeführt habe. Ist eine lebhaftere Bewegung von Stärke vorhanden, so findet dieselbe auch in den äufseren, die Gefäfsbündel von innen her umgebenden Markschichten statt, und bei sehr lebhaftem Transport von Stärke, z. B. bei der herbstlichen Entleerung der Laubblätter der Bäume kann selbst das Siebgewebe der Gefäfsbündel teilnehmen.“

Was zunächst die hier vorgenommene Identifizierung von *Stärkescheide* und *Endodermis* betrifft, so weist schon de Bary, welcher diese letztere Bezeichnung — ursprünglich von Oudemans für einen besonderen Fall vorgeschlagen — in allgemeinerem Sinne anwendet, für jene eigenartigen Grenzschichten, denen Caspary früher den Namen „Schutzscheide“ gegeben hatte, auf das verschiedenartige Verhalten der Sachs'schen Stärkescheide und der eigentlichen Endodermis hin, und ich gestatte mir, auch diese Stelle[2]) noch wörtlich anzuführen.

„Sowohl die Plerom- und Ringscheiden, als diejenigen der einzelnen Gefäfsbündelstämme treten in zwei Hauptformen auf, nämlich in Form der Endodermis *oder* der einer einfachen Zellschicht, welche mit der Endodermis übereinstimmt durch die dichte seitliche Verbindung ihrer Elemente, aber der charakteristischen Wandstruktur jener entbehrt, vielmehr vor der Umgebung nur ausgezeichnet ist durch wenig auffallende Verschiedenheiten der Zellenformen und durch andauernden Reichtum an kleinen Amylumkörnern. Nach letzterer Eigenschaft ist sie von Sachs ‚Stärkeschicht‘ genannt worden.“

Allerdings finden sich bisweilen Übergänge, intermediäre Formen, „von denen es zweifelhaft ist, ob ihnen die eine oder die andere Bezeichnung zukommt“ (de Bary), und selbst die ausgesprochene Endodermis, sogar wenn deren Zellwände sklerotisch und stark verdickt sind, führt bisweilen beträchtliche Mengen von Stärke, allein in ihrer typischen Ausbildung zeigen sie, besonders auch in ihren anatomischen Verhältnissen, zu erhebliche Unterschiede, um ohne weiteres als gleich bedeutend angesehen werden zu können.

Auf die weiteren anatomischen und physiologischen Eigenschaften der Endodermis und ihrer Bedeutung kann hier nicht

---

1) A. a. O., p. 170.

2) de Bary, vergleichende Anatomie, p. 129.

weiter eingegangen werden; man vergleiche darüber de Bary,[1]) und Schwendener.[2])

Als *Stärkeschicht* oder *Stärkescheide* in ursprünglich Sachsschem Sinne ist nach de Bary die Pleromscheide allem Anscheine nach im Stengel der meisten Dikotyledonen und vieler Monokotyledonen anzutreffen; sie steht in enger Beziehung zu den Gefäſsbündeln, schon was ihr topographisches Vorkommen angeht. Denn sie bildet eine einfache Zellenlage, die sich den Gefäſsbündeln, genauer gesagt, dem Phloëmteile derselben, direkt anschlieſst. Haben nämlich die Gefäſsbündel einen centralen Verlauf, oder bilden sie einen geschlossenen Kreis, so findet sich auch die Stärkescheide in Form eines kontintuierlichen, an jene unmittelbar anschlieſsenden Cylinders vor. Als Beispiele für dieses Vorkommen führt Sachs[3]) an das hypokotyle Stengelglied von Phaseolus, Iberis, Raphanus, Prunus, Convolvulus, Amygdalus, Beta, Zea, Triticum, Quercus, Acer, die Tragfäden der Kartoffelknollen, die jungen Zweige und Knollentriebe der Dahlia etc. Verlaufen dagegen bei Dikotyledonen die Gefäſsbündel einzeln, so ist der gewöhnliche Fall der, daſs jedes Bündel auch seine besondere Stärkescheide hat, die dem nach der Oberfläche zugekehrten Bastteile der einzelnen Bündel anliegt: das gewöhnliche Vorkommen in der Mittelrippe der Blätter, in den Blattstielen und in den mit getrennten Gefäſsbündeln versehenen Stengeln, z. B. bei Brassica oleracea.

Nur in seltenen Fällen setzt sich die Stärkescheide auch bei getrennten Gefäſsbündeln über diese hinaus fort, indem sie auch in dem zwischen den Fibrovasalsträngen gelegenen Parenchym ausgebildet ist und so wie bei zusammenhängenden Bündeln einen vollständig geschlossenen Cylinder bildet. Sachs führt als Beispiele dafür das hypokotyle Glied der Keimpflanzen von Cucurbita und Ricinus und die Triebe der Topinamburknollen an.

Als eine Abweichung von der bisher angeführten Anordnung giebt Sachs die *Gräser* an. In den bereits erwähnten Fällen schlossen sich die Zellen der Stärkescheide dem nach auſsen ge-

---

1) A. a. O.

2) „Die Schutzscheiden und ihre Verstärkungen“ (Physikal. Abhandl. der kgl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin, a. d. J. 1882, III, 1—75).

3) Pringsh. Jahrb. III, p. 195.

kehrten Phloëmteil der Gefäfsbündel an: hier dagegen, z. B. bei Zea, Triticum etc. findet sich die stärkeführende Schicht auf dem der Achse zugekehrten Teil der Gefäfsbündel. „Bei den am Umfange des Stammes von Zea Mais dicht gedrängten Bündeln, deren jedes seine nach innen gekehrte Stärkescheide hat, fliefsen diese gewöhnlich zusammen zu einer kontinuierlichen stärkeführenden Zellschicht, welche den festen Umfang des Stammes von dem lockeren Markteil mit seinen zerstreuten Bündeln trennt.“ [1])

In anatomischer Beziehung ist von den Stärkescheidenzellen verhältnismäfsig wenig zu sagen. Ohne eine charakteristische Wandstruktur wie die Endodermis zu besitzen zeichnen sie sich — wenn man von dem Stärkegehalt absieht — nur durch wenig auffallende Unterschiede in den Zellenformen aus. Dieselben bestehen darin, dafs die Zellen kürzer und von geringerem Breitendurchmesser sind als die angrenzenden gewöhnlichen Parenchymzellen, dafs sie sich an die Bastzellen der Gefäfsbündelstränge unmittelbar und ohne Intercellularräume zu bilden anschliefsen, während sie nach der Aufsenseite mit den übrigen Parenchymzellen in der für die letzteren überhaupt charakteristischen Weise, d. h. unter Auftreten von luftführenden Intercellulargängen, in Verbindung stehen. H. de Vries führt dann als eigentümlich noch an, dafs bei jungen Organen ihre seitlichen Wände auf dem Querschnitt radical gestellt sind. [2]) In allen übrigen Fällen gleichen sie aber den parenchymatischen Zellen des Grundgewebes, enthalten Protoplasma, einen deutlichen Zellkern und ihre Zellmembran läfst keine bemerkenswerten Unterschiede von derjenigen anderer Parenchymzellen erkennen.

Schwendener hat in seinem Werke „Das mechanische Prinzip im anatomischen Bau der Monokotylen, mit vergleichenden Ausblicken auf die übrigen Pflanzenklassen“ einen Weg eingeschlagen, dessen Endziel ist: „eine in analoger Weise durchgeführte anatomisch-physiologische Betrachtung der sämtlichen Gewebesysteme, mit Einschlufs der lokalen Apparate zu bestimmten Zwecken, in gewissem Sinne also eine Physiologie der Gewebe, welche das zwar stattliche und durch ernste Arbeit zu stande gebrachte, aber an sich doch tote Lehrgebäude der Anatomie durch die Klarlegung

1) Pringsh. Jahrb. III, p. 195.
2) Landwirtschaftliche Jahrb., Bd. 8, p. 446.

der Beziehungen zwischen Bau und Funktion zu ergänzen und neu zu beleben, in manchen Einzelheiten wohl auch naturgemäfser zu gliedern hätte." Von diesem Standpunkt aus darf man es als einen fundamentalen Satz betrachten, „dafs die Differenzierung des Pflanzenkörpers in verschiedene Gewebearten eine Folge des Prinzips der Arbeitsteilung ist, dafs mithin die wirklich charakteristischen Merkmale der Gewebe mit ihren Funktionen im engsten Zusammhange stehen müssen. Jede physiologische Funktion setzt einen bestimmten anatomischen Bau voraus, welcher sich mit ihr in Übereinstimmung befindet."

Hält man an diesem Grundsatze fest, so reichen die anatomischen Verhältnisse der Stärkescheide, selbst in Verbindung mit der Thatsache, dafs man in ihr regelmäfsig Stärke finden kann — und zwar oft unter gleichzeitiger Abwesenheit derselben in anderen Gewebeteilen, bei weitem nicht aus, um nur daraufhin den Schlufs gerechtfertigt erscheinen zu lassen, dafs diese Stärke „auf der Wanderschaft" begriffen sei, dafs die Stärkescheide gerade in besonderer Weise ausgebildet sei, um diese Wanderung zu begünstigen. Bereits Pfeffer kommt daher zu der Überzeugung, dafs der Ausbreitung des erwähnten Kohlenhydrates in die eventuell davon freibleibenden Gewebe ein Hindernis *nicht* im Wege stehe; wenn Stärke (bezw. Glykose) auf einzelne Zellenzüge eingeengt seien, so müsse dieser Vorgang als eine Folge relativ überwiegender osmotischer Anziehungskraft, abhängig von der Umwandlung der diosmierenden Produkte, bezeichnet werden, welche es der Stärkescheide und benachbarten Zellen ermögliche, bei geringerer Stoffmenge fast alles an sich zu reifsen.[1])

Kommt nun auch noch Dehnecke bei seinen Untersuchungen „Über nicht assimilierende Chlorophyllkörner"[2]) zu dem Ergebnis, dafs dadurch „der Vorgang der Wanderung der Amyloide in der Stärkestrafse nicht an Deutlichkeit gewonnen habe", so schien eine eingehendere Prüfung der Frage über die Funktion der Stärkescheide bezw. über die Möglichkeit, dafs innerhalb derselben eine

---

1) Pfeffer, Pflanzenphysiologie I, p. 333; cf. auch derselbe, „Die Wanderung der organischen Baustoffe in den Pflanzen", Landwirtschaftl. Jahrb. Bd. V, p. 117 ff.

2) Inauguraldissertation, Köln 1880, p. 17.

Wanderung von Stärke stattfinde oder wenigstens anzunehmen sei, wohl am Platze zu sein.

Ich wende mich zunächst zur Beschreibung der Versuche, welche über die Leitungsfähigkeit der Scheide für Stärke Aufschlufs geben sollen.

Zur Untersuchung wurden vor der Hand Keimpflanzen von *Phaseolus multiflorus* und *Zea Mais* verwendet. Bei der Bohne ist die Situation der Stärkescheide derart, dafs sie im *Stengel* als ein geschlossener Cylinder, eine Zellage stark, den Bastteil der seitlich durch Übergänge verbundenen Gefäfsbündel umschliefst, während in den *Blattstielen* die Gefäfsbündel getrennt und damit auch die Scheide seitlich unterbrochen ist, sonst sich aber auch hier dem Bastteil in gewöhnlicher Weise anschliefst. Die Keimpflanzen wurden zum gröfsten Teil in Sägespänen gezogen, mit Wasser aus der Wasserleitung, später auch von Zeit zu Zeit mit gewöhnlicher Nährlösung begossen. Kontrollpflanzen in gewöhnlicher Gartenerde, unter sonst vollständig gleichen Bedingungen erhalten, dienten zur Anstellung etwaiger Vergleiche.

Bei *Phaseolus multiflorus* finden sich in dem untersten Teil des Stengels, etwa bis 0,5 cm über der Ansatzstelle der Kotyledonen, auch in späteren Alterszuständen ziemliche Menge von Stärke im gesamten Parenchym vor. Sonst findet sich in allen Parenchymzellen Stärke nur bei ganz jungen, 2—3 cm hohen Keimpflanzen, in welchen die Zellen überhaupt ihre definitive Gröfse noch nicht erreicht haben. Bei weiterer Stengelstreckung nimmt die Erfüllung mit Stärke jedoch schnell ab, so dafs sie im Parenchym bald nur noch nach Behandlung mit Kali und Essigsäure nachweisbar ist; noch später, wenn die Stengel eine Länge von 10—12 cm erlangt haben, ist in den ausgewachsenen Regionen auch nach vorheriger Einwirkung dieser Reagentien Stärke durch Jod nicht mehr nachzuweisen, und nur in den Partieen unterhalb der Vegetationsspitze, wo die Neubildung von Zellen durch Teilung bereits aufgehört hat, das nachträgliche Wachstum derselben und die weitere Ausbildung ihrer Membranen dagegen noch vor sich geht, finden sich zu diesem Zwecke dorthin als allmählig zu verbrauchende Reservestoffe abgelagerte Stärkekörnchen im gesamten Parenchym vor.[1])

---

1) Vgl. darüber auch Sachs, Experimentalphysiologie p. 355.

Während so die *ausgewachsenen* Parenchymzellen *stärkefrei* sind, liefs sich reduzierender Zucker vermittelst der Trommer'schen Methode stets mit Leichtigkeit nachweisen. Es tritt dies besonders bei der Benutzung von nicht zu dünnen Längsschnitten hervor, da bei diesen die Möglichkeit eine gröfsere Menge unverletzter Zellen zu erhalten viel gröfser ist, als bei Querschnitten. Die Menge der vorhandenen Glykose war ausnahmslos eine beträchtliche, nach der Quantität des erhaltenen Niederschlags von Kupferoxydul zu schliefsen; besonders im Mark war schon bei makroskopischer Betrachtung die intensiv rötlich-gelbe Färbung durch dasselbe auffallend. In den Parenchymzellen der Rinde war der Niederschlag etwas geringer, immerhin jedoch beträchtlich genug, um mit blofsem Auge erkannt zu werden.

Die *Stärkescheide* nun führte in allen Fällen, von der jungen Keimpflanze an bis zu den älteren, ausgewachsenen Exemplaren, Stärke. Dabei ist aber folgendes zu bemerken: Zunächst liegen die Körnchen in jeder Zelle ausnahmslos auf der unteren, der Wurzel zugekehrten Querwand, ein Verhalten, das schon Sachs[1]) andeutet und das von Dehnecke[2]) für Impatiens parviflora und andere Pflanzen mit Sicherheit konstatiert wurde. Mit fast ebenso grofser Regelmäfsigkeit befindet sich bei Phaseolus multiflorus in den Stärkezellen der Zellkern an der entgegengesetzten, oberen, der Vegetationsspitze zugekehrten Seite der Zellwand, (und zwar scheint er hier die innere, dem Gefäfsbündel zugewandte Ecke zu bevorzugen) — er ist negativ geotaktisch. Diese Verschiedenheit in der gegenseitigen Lagerung von Zellkern und Stärkekörnchen tritt schon in sehr jugendlichem Zustand der Stärkezellen auf. Sobald unterhalb des Urmeristems des Vegetationspunktes mit dem Aufhören der Zellteilung die Differenzierung der Gewebeformen beginnt und die Gefäfsbündel, und mit ihnen die Zellen der Stärkescheide, sich herauszubilden anfangen, treten in den Zellen der letzteren, resp. in den in ihnen vorhandenen Protoplasmakörperchen — Schimper's „Stärkebildner", die „nicht assimilierenden Chlorophyllkörper" Dehnekes und die zahlreichen „plasten" der neuesten Autoren — sehr kleine Stärkekörnchen auf, zunächst noch über

---

1) Handbuch der Exp.-Phys. der Pflanzen, p. 395.

2) A. a. O.

den ganzen Zellraum hin verteilt. In etwas ältere und gröfseren Zellen, die aber noch lange nicht die Dimensionen des ausgewachsenen Zustandes erreicht haben, bildet sich nun in der Mitte etwa des ursprünglich ganz mit Plasma erfüllten Raumes ein Hohlraum aus, eine Vacuole, das Plasma lagert sich den Zellwänden an, in der Weise, dafs es oben und an den Seitenwänden eine dünne Lage bildet, an der Unterseite eine stärkere Schicht. Gleichzeitig mit dieser lokalen Differenzierung des Plasmas tritt nun auch die gegenseitige Lagerung des Zellkernes — oben — und das Stärkekörnchen — unten — auf, um auch für später, wenn die Zellen ausgewachsen sind, beibehalten zu bleiben. In diesen jugendlichen Zellen ist es sehr deutlich zu erkennen, dafs die Stärkekörnchen in dem unteren Plasmahaufen bezw. den Stärkebildnern eingeschlossen sind; in den erwachsenen Stärkezellen, wo die Körnchen gröfser geworden sind, ist das nun ausgedehnte, dünner gewordene protoplasmatische Häutchen, welches sie umhüllt, schwieriger zu erkennen.

Durch dieses charakteristische Verhalten unterscheiden sich die Zellen der Stärkescheide bei Phaseolus multifl. sehr gut von den übrigen Parenchymzellen, wenn diese unter gewissen Umständen Stärke führen; in den letzteren liegen die Körnchen dann im allgemeinen regellos im Plasma zerstreut und ohne jene bestimmte Orientierung, und nur ausnahmsweise, bei besonders starker Ansammlung, ist hin und wieder ein Teil der Stärkekörnchen auf den Boden einzelner Zellen gesunken. Auch in anderer Beziehung stehen beide im Gegensatz zu einander: während die Aufspeicherung der Stärke in gewöhnlichen Parenchymzellen bis zur fast vollständigen Ausfüllung derselben gehen kann, so dafs bei Behandlung mit Jod die ganze Zelle dunkelblau bis schwarz erscheint, ist die Zahl der in den Stärkezellen vorhandenen Körnchen stets nur eine beschränkte, auch unter den abnormen Umständen, welche jene starke Erfüllung der Markzellen hervorrufen und die weiter unten zu besprechen sind.

Was den Zellkern zu jener für Phaseolus charakteristischen Eigentümlichkeit in der Lagerung veranlafst, sowie ob dieselbe von irgend einer physiologischen Bedeutung sei, ist mir, zumal die Funktionen des Zellkernes immer noch stellenweise der Aufklärung harren, nicht möglich gewesen, festzustellen. Dafs dagegen die Ansammlung der *Stärkekörner* auf der Bodenseite der Zellen

lediglich eine Folge der Einwirkung der Schwerkraft sei, wurde von Dehnecke[1]) zuerst nachgewiesen und fand durch die Wiederholung der bezügl. Versuche, resp. ihre Anwendung auf Phaseolus multifl. vollkommene Bestätigung. Werden die Pflanzenteile umgekehrt, wagerecht gelegt oder erhalten sie sonst irgend eine Zwischenstellung, nach einiger Zeit sind die Stärkekörnchen stets auf der der betreffenden Lage entsprechenden physikalischen Unterseite der Stärkezellen zu finden, also beziehungsweise auf der der Vegetationsspitze zugekehrten Querwand, der einen Längswand, etc. Am deutlichsten zeigte sich dieses Verhalten bei Versuchen auf dem Klinostaten. Die Keimpflanzen verschiedenen Alters wurden dabei an der Peripherie einer auf die Achse des Apparates gesteckten Korkscheibe mit Nadeln befestigt, so dafs die Stengel radial nach aufsen gerichtet waren; um das Welken der Pflanzen zu verhüten, befanden sie sich in einem mit Wasserdampf gesättigten Glaskasten. Selbst bei ziemlich schneller Umdrehungsgeschwindigkeit (je einmal in 20 Minuten) wälzten sich die Stärkekörnchen in den Zellen herum, so dafs sie nach einer jedesmaligen Umdrehung mit den sämtlichen in der Drehungsebene liegenden Seitenwänden in Berührung gekommen waren. Diese Erscheinung trat ein, sobald mit der Trennung des Zellinhaltes in vollständiges Plasma und Zellsaft die Lagerung der Stärkekörnchen auf der Bodenseite stattgefunden hatte, wenn auch in den noch jugendlichen Zellen die Bewegung wegen des vorhandenen geringen Raumes weniger deutlich in die Augen sprang; in den ausgewachsenen Zellen zeigte sie sich dagegen mit vollkommener Sicherheit und Klarheit.

Bedeutend träger verhielt sich der negativ geotaktische Zellkern. Bei schneller Lagenveränderung, z. B. auf dem Klinostaten, verläfst er seine Stelle an der oberen Zellwand überhaupt nicht, so dafs er also bei umgekehrter Stellung des Stengels von den nach dieser Seite gesunkenen Stärkekörnchen eingehüllt wird. Erst wenn die Pflanzen mehrere Tage lang in *einer* Stellung, am besten in vollständiger Umkehrung, konstant gehalten werden, verläfst er seinen gewöhnlichen Platz und begiebt sich nach der nun oben liegenden basalen Querwand der Zelle hin, jedoch mit für die einzelnen Zellen verschiedener Geschwindigkeit, so dafs infolge dieser

1) A. a. O., p. 9—12.

Behandlung sein Platz ein unregelmäfsiger und nicht übereinstimmender in den verschiedenen Zellen ist.

Die in den jugendlichen Stärkezellen entstehenden Stärkekörnchen sind zunächst äufsert klein; mit der Ausbildung der ersteren nimmt jedoch ihre Gröfse zu, bis sie in den fertigen Zellen einen fast durchgängig konstanten Durchmesser von 5—6 μ erreichen, eine Gröfse, in welcher sie sich längere Zeit *dauernd* erhalten. Dann aber werden die Dimensionen wieder geringer, es findet augenscheinlich eine Auflösung statt, bis sie, wenn das betreffende Organ nach jeder Richtung hin seine vollständige Ausbildung erreicht hat, wieder fast vollständig verschwunden sind, so dafs man dann nur noch die entleerten Stärkebildner, höchstens noch rudimentäre Spuren von Stärke enthaltend, vorfindet.

Mit dem zunehmenden Alter verlieren übrigens auch die Stärkezellen selbst noch ihre wenigen Eigentümlichkeiten, sie werden unregelmäfsig, flacher, wozu die durch das nachträgliche Dickenwachstum des Stengels bedingte Verzerrung ihrer Wände nicht am wenigsten beiträgt. Leider wird die Deutlichkeit der allmählichen Entleerung der Stärkezellen bei Phaseolus multiflorus beeinträchtigt durch den Umstand, dafs sich bei den älteren Pflanzen in den unteren Regionen im Mark und Holz beträchtliche Mengen von Stärke anhäuften, allem Anscheine nach Reservestärke und vermutlich eine Reminiszens an die Thatsache, dafs die bei uns einjährige Pflanze ursprünglich in ihrer amerikanischen Heimat zweijährig ist und so die Speicherung von Reservematerial im Stengel ganz normal sein würde. [1])

Bei *Zea Mais* erweist sich das Verhalten der Stärkescheide dem eben geschilderten im Prinzip ganz analog, wenn auch in den Einzelheiten sich Unterschiede geltend machen. Was zunächst das hypokotyle Stengelglied anlangt, so finden sich in demselben bei ganz jungen, 1—2 cm langen Keimpflanzen alle Parenchymzellen mit kleinen Stärkekörnchen erfüllt. Ihre Menge nimmt jedoch schnell ab, kurze Zeit noch führt die Stärkescheide, die sich hier ringförmig den im Kreise gestellten Gefäfsbündeln auf der Aufsenseite anschliefst (vgl. S. 164) etwas Stärke, bald aber ist sie auch aus

---

1) Vgl. Verhandlungen des Botan. Vereins der Provinz Brandenburg, 18. Jahrg. 31. Sitzung vom 25. Februar 1876.

dieser verschwunden, und zwar lange bevor das Maiskorn selbst von Reservestärke entleert ist.

Nicht uninteressant ist auch das Verhalten in den jungen Blättern. Infolge des den Monokotylen eigentümlichen interkalaren Wachstums sind die am weitesten von der Blattbasis entfernten Teile die ältesten, während sie nach unten zu immer jünger werden. Ferner hat aber in gleicher Höhe jedes äufsere Blatt gegenüber dem nächstinneren einen Vorsprung im Alter voraus. Man hat also auf einem Querschnitte die verschiedenen Altersstadien unmittelbar nebeneinder. Im Innern befinden sich die jüngsten Blattanlagen, die, da die Zellen noch in Teilung begriffen, frei von Stärke sind. Die nächsten Blätter, bei denen in dieser Höhe die Teilung schon aufgehört hat, aber noch Zellstreckung stattfindet, sind in den sich streckenden Zellen allgemein mit feinkörniger Stärke erfüllt. Werden die Blätter nun noch etwas älter, so verschwindet auch diese Stärke wieder, bis auf diejenigen Parenchymzellen, welche die Gefäfsbündel unmittelbar umgeben, und verfolgt man das Verhalten des betreffenden Blattes noch weiter nach seiner Spitze zu, also in seine älteren Regionen, so werden auch die eben erwähnten Parenchymzellen zunächst entleert. Die farblosen Stärkebildner ergrünen indessen bald und übernehmen die Funktionen gewöhnlicher Chlorophyllkörner. [1])

Das Hauptgewicht ist indessen auf die im Stengel auftretenden Erscheinungen zu legen.

Es mufs hier zunächst die Angabe von Sachs über das Verhalten der Stärkescheide bei Mais richtig gestellt werden, dafs sich dieselbe hier nämlich an der Peripherie des Stengels *auf der Innenseite* der dort befindlichen dicht gedrängten Gefäfsbündel befindet, als „eine Zellschicht, welche den festen Umfang des Stammes von dem lockeren Markteil mit seinen zerstreuten Bündeln trennt“ (s. o.). Für die wandständigen Gefäfsbündel ist dies allerdings zutreffend, wenn auch der Grund dazu nicht, wie aus der Art und Weise der Beschreibung wohl geschlossen werden könnte, in einem prinzipiellen Gegensatze der Monokotylen zu den Dikotylen, bei denen die Stärkescheide *auf der Aufsenseite* der Gefäfs-

1) Das Verhalten von *Weizenkeimpflanzen* ist ein ganz analoges, wie L. Just beschreibt in „Die Keimung von Triticum vulgare, ein Beitrag zur Lehre von der Stoffwanderung der Pflanzen“, Annalen der Önologie, III. Bd., 4. Heft.

bündel liegt, zu suchen ist, sondern in einem anderen Umstande, auf welchen ich weiter unten zu sprechen komme. Von den im Marke stehenden, zerstreuten Fibrovasalsträngen hat *jeder* einzelne seine wohlcharakterisierte Stärkescheide, eine das betreffende Bündel allseitig umschliefsende, gewöhnlich auch einfache Zelllage, welche zu gewissen Zeiten mit Stärke erfüllt ist und auch sonst die früher angeführten Merkmale der Stärkezellen erkennen läfst.

Im jugendlichen Maisstengel ist nun gleichfalls, soweit die Zellen noch im Wachstum begriffen sind, die Erfüllung des Markes mit Stärke eine allgemeine; in späteren Alterszuständen beschränkt sich dieselbe auf die „Stärkescheiden", sowohl der inneren wie der aufsenständigen Gefäfsbündel; die Körnchen haben ebenfalls eine durchschnittliche Gröfse von 5—6 μ, sind bei normaler, senkrechter Stengelstellung, dem Zuge der Schwerkraft unterworfen, auf der Unterseite der Zellen gelagert, oder folgen derselben bei Umdrehungs- oder Rotationsversuchen vollkommen in der oben beschriebenen Weise. Nur in Bezug auf den Zellkern unterscheidet sich Mais von der Bohne; die ausgesprochene negative Geotaxie desselben bei der letzteren findet sich hier nicht: die Lage des Zellkernes ist bei Mais in den einzelnen Stärkezellen eine unbestimmte, nach keiner Richtung hin ausgezeichnete.

Im weiteren Verlauf werden auch hier die Zellen der Stärkescheide allmählich wieder von den Stärkekörnchen entleert, und zwar im allgemeinen die der markständigen Bündel früher als die an der Peripherie befindlichen, wo der „Stärkering" auch später noch eine Zeitlang deutlich erkennbar ist, worauf dann ebenso deutlich die Abnahme der Stärkeerfüllung wahrzunehmen ist.

Übrigens gelang der Nachweis von reduzierendem Zucker auch bei Mais unter allen in Frage kommenden Fällen in ausgezeichneter Weise.

Wir haben bis jetzt nur die oberirdischen Pflanzenteile in Betrachtung gezogen; es erübrigt noch auf das Verhalten der Wurzeln einzugehen. Obgleich dieselben gleichfalls eine die Gefäfsbündel umgebende Schicht besitzen, welche anscheinend morphologisch dieselbe Bedeutung hat, wie die Stärkescheide der oberirdischen Teile, „so hat sie doch ein physiologisch anderes Verhalten, denn nach vollendeter Streckung führt sie hier gewöhnlich keine Stärke

mehr."[1]) In der That waren bei Phaseolus in dem oberen, rübenförmig verdickten Teil der Hauptwurzel alle Zellen voll mit Stärke erfüllt, deren Menge indes nach der Spitze zu schnell abnahm, bis sie bald ganz verschwand. Bei Mais war das Verhalten der Wurzeln ganz analog — und in beiden Fällen dafür reduzierender Zucker reichlich vorhanden.

Wenn in einer Leistungsbahn ausgiebig Material nach einem Verbrauchsorte geschafft wird, so mufs bei einer plötzlichen Wegnahme des letzteren als unmittelbare Folge sich eine Überfüllung der zuleitenden Organe, eine Stauung in denselben, bemerkbar machen. Um die Stärkescheide nach dieser Richtung hin zu prüfen, wurden Keimpflanzen von Phaseolus multiflorus von 10—12 cm Länge dekapitiert, in der Art, dafs der Schnitt entweder dicht unterhalb der Primordialblätter geführt wurde, oder dicht oberhalb derselben, so dafs im letzteren Falle das zweite Internodium mit der Vegetationsspitze und die Primordialblätter zwar beseitigt waren, aber wenigstens die in den Achseln der letzteren befindlichen Knospen belassen blieben. Diese entwickelten sich im weiteren Verlaufe zu kleinen, zwerghaften Spröfslingen, während bei vollständiger Dekapitierung die in den Achseln der Kotyledonen sitzenden Knospen zur Entfaltung gelangten, doch auch nur zu geringer Gröfse. Die Stengel selbst kamen in keinem Falle zum Absterben; sie behielten ihre ursprüngliche Turgeszenz und ihre Zellen befanden sich selbst noch nach 3—4 Wochen am Leben.

In der *Stärkescheide* der Stengelstumpfe wurde durch diese Operation eine irgendwie bemerkbare Veränderung *nicht* hervorgerufen: weder an Zahl noch an Gröfse nahmen die daselbst befindlichen Stärkekörnchen zu. Wohl aber füllten sich sehr bald bei den vollständig dekapitierten Pflanzen die Parenchymzellen der Rinde und besonders des Markes mit Stärke, im oberen Teile des Stengels anfangs nur in den den Gefäfsbündeln nach innen zu benachbarten Parenchymzellen, während sie sich nach unten zu und später auch oben sich über die gesamten Markzellen verbreiteten. Ursprünglich sehr klein, nahmen sie sehr bald an Gröfse zu, so dafs sie, besonders in der unteren Hälfte des Stengels, nach 4—5 Tagen bis zu 15 μ Durchmesser gefunden wurden, während um diese

1) Sachs in Pringsh. Jahrb. III, p. 196.

Zeit und auch fernerhin die Stärkekörnchen in der Scheide, wie gesagt, ihren gewöhnlichen mittleren Durchmesser von 5—6 μ nicht überschritten hatten.

Auch in den Stengeln, welche die Achselknospen der Primordialblätter behalten hatten, trat eine Anhäufung von Stärke in den Parenchymzellen ein, wenn auch nicht in dem Grade, wie bei den vollständig dekapitierten Pflanzen; ein Teil der vorhandenen Kohlenhydrate wurde offenbar zu der Ausbildung der Achselknospen verwendet. In der Stärkescheide fand aber auch hier eine Veränderung im Vergleich zum normalen Zustande *nicht* statt.

Die allgemeine Erfüllung der Parenchymzellen mit Stärke dauerte einige Zeit, dann nahm ihre Menge allmählich ab und nach Verlauf von 3—4 Wochen war der gesamte Stengel samt den Kotyledonen von Stärke — und auch von Glykose — entleert. Die Kohlenhydrate waren zweifelsohne bei dem Lebensprozefs der Stengelzellen verwendet worden, denn nun, sobald ihnen diese Nahrung zu mangeln begann, wurden die Stengel bald welk und starben ab. Auch diejenigen, bei welchen die oberen Achselknospen zum Ausschlagen gekommen waren, fielen diesem Schicksal anheim, da die gebildeten Blättchen zur genügenden Neubildung organischer Substanz nicht ausreichen konnten. Auch die Stärkescheide hatte gegen Ende dieses Stadiums ihre Stärke vollkommen verloren und führte nur noch die entleerten Stärkebildner.

Nach alledem trat die vorausgesetzte Stauung von Stärke also nicht in der Stärkescheide auf, welche vielmehr durch jenen gewaltsamen Eingriff gänzlich unberührt blieb, sondern in den grofsen Parenchymzellen der Rinde und vorzüglich des Markes, und hier war das Auftreten von Stärke offenbar dadurch veranlafst, dafs die hier zuströmende Glykose infolge der Dekapitierung nicht, bezw. nur uvollständig verbraucht wurde, und, da auch zu einer Rückwanderung keine Veranlassung vorlag, von den lebenden Zellen in die Modifikation der Stärke übergeführt wurde. —

Eine andere Reihe von Versuchen hatte den Zweck, festzustellen, welche Veränderungen in der Stärkescheide durch eine lokale Unterbrechung derselben hervorgerufen würde. Zu diesem Behufe wurden bei einer Anzahl von 10—15 cm hohen Keimpflanzen etwa in der Mitte des Stengels entweder nur einseitige Einschnitte angebracht, in der Weise, dafs ein Stückchen von

mehreren Millimetern Länge und genügender Tiefe aus dem Stengel herausgelöst wurde, so dafs also in diesem Falle die Verbindung nun teilweise unterbrochen, auf der unverletzten Seite aber erhalten blieb. Oder die Pflanzen wurden in analoger Weise vollständig geringelt und damit eine etwaige Fortleitung in der Stärkescheide gänzlich aufgehoben. Bei der ziemlich oberflächlichen Lage der Scheide gelang auch diese letztere Operation ohne Schwierigkeit, und das leichte Anbinden des Stengels an einen Blumenstock genügte, um ein Einknicken derselben an der Wundstelle zu verhüten. Zur Vermeidung eines zu beträchtlichen Wasserverlustes an den durch die Verwundung blofsgelegten Stellen wurden sämtliche Pflanzen, auch die zur Kontrolle bestimmten unverletzt gelassenen, unter geräumige Glasglocken gesetzt. Die Weiterentwickelung der Pflanzen mit unterbrochener Stärkescheide erlitt gegenüber den Kontrollpflanzen, die sich sonst nach jeder Richtung unter gleichen Bedingungen befanden, kaum eine Verzögerung. Nach 6 Tagen hatte sich bei allen das erste Internodium weiter gestreckt, die Primordialblätter waren kräftig gewachsen, das zweite Internodium mit seinen Blättern zeigte schon eine ziemliche Entwickelung und das dritte begann eben mit seiner Ausbildung.

Bei der mikroskopischen Untersuchung ergab sich, dafs trotz des unzweifelhaft bedeutenden Verbrauches von Kohlehydraten in den neugebildeten Teilen, die, mochte vielleicht ein kleiner Teil schon selbständig von den Blättern assimiliert sein, in der Hauptsache doch noch dem Samen entstammten, weder bei den vielseitig eingeschnittenen noch bei den vollständig geringelten Pflanzen irgend eine bemerkbare Veränderung in dem gewöhnlichen, für normale Zustände charakterisierten Verhalten der Stärkescheide eingetreten war. In den neugewachsenen Teilen war die Scheide gut ausgebildet und wie gewöhnlich mit Stärke erfüllt; in den schon vor der Verwundung fertig gestreckten Regionen hatte oberhalb der Untersuchungsstelle keine Abnahme, unterhalb derselben keine Zunahme in der Scheide stattgefunden. Auch bei den einseitig unterbrochenen Stärkescheiden zeigten sich keine Andeutungen, die es wahrscheinlich gemacht hätten, dafs in dem unverletzten Teil, wo also einer Fortleitung nichts im Wege stand, etwa eine stärkere Inanspruchnahme der Stärkescheide stattgefunden habe. Im übrigen lagen die Stärkekörnchen oberhalb wie unterhalb der Wundstelle

in gewöhnlicher Anzahl und Gröfse gänzlich unberührt in ihren Zellen — kurz, weder das äufsere Ansehen der Versuchspflanzen noch der mikroskopische Befund mit besonderer Berücksichtigung der Stärkescheide liefsen erkennen, dafs in dieser letzteren eine bedeutungsvolle Leistungsbahn unterbrochen gewesen wäre.

Die einzige hier in Betracht kommende Veränderung fand sich in der Nähe der Wunde. Es hatte hier zum Verschlusse derselben durch callusartige Bildungen eine ziemlich allgemeine Zellteilung stattgefunden, an welcher auch die betroffenen Zellen der Stärkescheide sich beteiligt hatten, und es war deutlich, dafs hier, aber auch nur hier, die Stärke derselben zur Neubildung der Zellwände verbraucht worden war. — Auch in diesen Pflanzen war, nebenbei gesagt, der Nachweis des allgemeinen Vorhandenseins von reduzierendem Zucker mit Leichtigkeit zu führen.

Läfst sich mit Hilfe des vorhin eingeschlagenen Weges feststellen, dafs bei Keimpflanzen der Transport stickstofffreier Reservestoffe nach der Vegetationsspitze hin durch eine Unterbrechung der Stärkescheide in keiner Weise gestört wird, dafs insbesondere die Erfüllung der letzteren mit Stärke in den neugebildeten Teilen ganz unabhängig von der Unterbrechung anstandslos vor sich geht, so gelingt der Nachweis für ein ganz gleiches Verhalten auch bei der umgekehrten Richtung, der Wanderung der Kohlenhydrate von den Assimilationsorganen nach den Wurzeln hin.

Bekanntlich können Pflanzen dadurch, dafs man sie entsprechend lange Zeit im Dunkeln hält, vollkommen von Stärke befreit werden. Läfst man z. B. Samen unter Abschlufs des Lichtes keimen und sich weiter entwickeln, so tritt früher oder später der Zustand ein, wo die Reservestoffe des Samens erschöpft und im gesamten Gewebe der vollkommen etiolierten Pflanze keine Stärke mehr nachweisbar ist. Setzt man sie nun dem Lichte aus, so ergrünen in den meisten Fällen die bleichen Blätter und Stengel, die Assimilation beginnt allmählich in ihnen und nach einiger Zeit finden sich die neuerzeugten Assimilate, und mit ihnen auch Stärkekörnchen, wieder in Blättern, Battstielen, im Stengel etc. vor.

Eine gröfsere Menge Keimpflanzen von Phaseolus multiflorus wurden nun auf die angegebene Weise im Dunkeln kultiviert, bis die Untersuchung einer Anzahl derselben den Schlufs gestattete, dafs die Stärke aus allen ihren Geweben, also auch aus der Stärke-

scheide, vollkommen verschwunden war. Der Sicherheit wegen wurden die Kotyledonen vollends entfernt, und nun die etiolierten Pflanzen ans Licht gebracht, nachdem vorher bei einem Teil derselben einige Centimeter unterhalb der Primordialblätter im ersten Internodium die Stärkescheide durch Ringelung auf dieselbe Weise wie früher unterbrochen worden war. Die Chlorophyllbildung ging jetzt in regelmäfsiger Weise vor sich, das Stattfinden der Assimilation machte sich bald schon äufserlich dadurch bemerkbar, dafs die in ihrer Entwickelung vollständig gehemmten und zurückgebliebenen Blätter sich kräftig auszubilden begannen. Nach einem Verlaufe von 12 Tagen fand sich auch bei den geringelten Pflanzen Stärke in der Scheide und zwar *auch unterhalb der Unterbrechung:* schon die erste, vom Schnitte nicht verletzte Zelle derselben führte ihre Stärkekörnchen in der ganz gewöhnlichen Weise. Natürlich liefs sich auch das Vorhandensein von Zucker im ganzen Stengel konstatieren. —

Es erübrigte noch, auf eine Angabe Böhms einzugehen, nach welchem das *Calcium* einen eigentümlichen aber unerklärlichen Einflufs auf die Verteilung der Stärke in den Pflanzen haben soll.[1])

Nachdem er festgestellt hat, dafs der Kalk unentbehrlich sei, „um die *bereits vorhandenen* assimilierten Nährstoffe in Formbestandteile des Pflanzenleibes umzuwandeln," zum Aufbau der Zellwand aus Stärke oder Zucker, dafs dagegen das Calcium bei der *Neubildung* infolge der Assimilation weder direkt noch indirekt beteiligt sei, glaubt er sich aus dem Verhalten von Bohnenpflanzen welche in destilliertem Wasser bei Abschlufs des Lichtes gezogen worden waren, zur Aufstellung folgenden Satzes berechtigt:

„Es unterbleibt bei jenen Pflanzen, bei welchen wegen Kalkmangel kein weiterer Zellenaufbau stattfinden kann, merkwürdig genug, auch die weitere Zuleitung des organischen Baustoffes aus den Reservebehältern zu den naturgemäfsen Verbrauchsstätten. In welchem notwendigen Zusammenhang dieser Transport mit dem Kalk steht, ist nun völlig rätselhaft."

Ich will auf die Einzelheiten der Böhm'schen Versuche nicht näher eingehen, hebe jedoch hervor, dafs die Versuchspflanzen — ich benutzte ebenfalls Phaseolus multiflorus — erstens den möglichst günstigen Beleuchtungsverhältnissen ausgesetzt wurden und zweitens

---

1) Böhm, Über den vegetabilischen Nährwert der Kalksalze (Sitz.-Ber. der k. Akademie der Wissenschaften, Wien, Bd. 71, 1875, p. 287—305.

vollständige Nährlösungen erhielten,[1]) bezw. mit alleinigem Ausschlufs des in Frage stehenden Elementes.

Es wurden demnach folgende 2 konzentrierte Lösungen dargestellt.

A. Calciumhaltige Lösung (Normallösung), enthaltend in 1200 ccm destilliertem Wasser

2,5 g schwefelsaures Magnesium,
3,0 g Chlorkalium,
6,5 g salpetersaures Calcium.

B. Calciumfreie Lösung, in 1200 ccm destilliertem Wasser

2,5 g schwefelsaures Magnesium,
3,0 g Chlorkalium,
6,5 g salpetersaures Natrium.

Von jeder dieser Lösungen A und B gaben je 50 ccm auf 1 l Wasser verdünnt, unter Zusatz von 0,2 g phosphorsaurem Kali und einigen Tropfen Eisenchloridlösung die angewandte Nährlösung.

Die Lösung B enthielt also die Salpetersäure an das indifferente Natrium gebunden, und diente zugleich dazu, wenig oder nicht lösliche Kalksalze zu verabreichen und ihr Verhalten zu prüfen; dieselben wurden dann feingepulvert in einer Menge gegeben, dafs sie den Boden des Gefäfses in sehr dünner Lage bedeckten.

Als Kulturgefäfse dienten Gläser von 1 l Inhalt; auf jedes Gefäfs kam eine Pflanze; nur 5 Stück wurden zugleich in ein gröfseres Glasgefäfs mit destilliertem Wasser angesetzt.

Nachdem die Samen von möglichst gleicher Gröfse und Güte eingequollen waren, in NOBBEschen Keimapparaten und später auf Gaze über destilliertem Wasser sich genügend entwickelt hatten, wurden sie nach Verlauf von 14 Tagen in die Kulturgefäfse eingesetzt in folgender Zusammenstellung:

1. Calciumfreie Nährlösung (B) . . . . 10 Stück
2. „ „ „ + $Ca\,SO_4$ . . 3 „
3. „ „ „ + $Ca_3(PO_4)_2$. 3 „
4. „ „ „ + $Ca\,CO_3$. 3 „
5. Calciumhaltige Nährlösung (A) mit $Ca\,(NO_3)_2$ 3 „
6. Destilliertes Wasser . . . . 5 „

Schon nach wenigen Tagen zeigten sich auffallende Unterschiede im Wachstum; nach 8 Tagen, wo einige der kalkfreien Exemplare die deutlichsten Symptome des Absterbens zeigten, machte

1) Nach NOBBES Vorschrift, Landw. Versuchs-Stationen, 1871, Bd. 13, p. 331.

sich der Einflufs der verschiedenen Nährflüssigkeiten in ausgeprägtestem Mafse geltend. Während die Pflanzen beim Einsetzen in dieselben durchschnittlich 10 cm Länge besessen hatten, betrug dieselbe jetzt, von den Kotyledonen bis zur Endknospe gemessen, im Durchschnitt bei

1.	Calciumfreier Nährlösung (B)	14,5 cm
2.	„ „ „ + $Ca\,SO_4$ . .	26 „
3.	„ „ „ + $Ca_3 \cdot (PO_4)_2$.	25 „
4.	„ „ „ + $Ca\,CO_3$ . .	33 „
5.	Calciumhaltiger Nährlösung (A) mit $Ca\,(NO_3)_2$.	22 „
6.	Destilliertem Wasser	30 „

Demzufolge waren die mit kohlensaurem Kalk gefütterten Pflanzen am meisten vorgeschritten; auch ihre Laubblätter waren am kräftigsten ausgebildet; ziemlich ebenso die in phosphorsaurem Kalk; bei salpetersaurem und schwefelsaurem Kalk waren die Blattflächen noch etwas weiter im Rückstande. Die in destilliertem Wasser befindlichen Pflanzen zeigten gegenüber den bestentwickelten der calciumhaltigen Nährlösungen in diesem Stadium kaum einen Unterschied, dagegen machte sich die geringe Förderung des Wachstums bei den kalkfreien Pflanzen nach jeder Richtung hin geltend. Neben den kaum weiter gewachsenen Stengeln waren auch die Primordialblätter fast nicht weiter entfaltet; und das zweite Internodium mit der vollständig unentwickelten Endknospe hatte erst eine Länge von 2—3 cm erlangt.

Auffallend ist das aufserordentlich verschiedene Verhalten der Pflanzen in der calciumfreien Lösung und im destillierten Wasser; bei diesen war, wie es scheint, der schädliche Mangel an Kalk im Gegensatz zu den übrigen Mineralstoffen nicht vorhanden und sie hatten sich vorderhand noch auf Kosten der Aschenbestandteile der Samen entwickelt.

Die Verteilung der Stärke war in diesem ersten Stadium — Beginn des Absterbens der calciumfreien Pflanzen — folgende:

1. *Calciumhaltige Nährlösungen.* Die Pflanzen wichen in keiner Beziehung vom normalen Verhalten ab.

2. *Calciumfreie Nährlösung.* Im unteren Drittel des ersten Internodiums waren alle Zellen mit ziemlcih grofsen Stärkekörnern erfüllt. Nach obenzu nahm Menge und Gröfse der Körnchen ab, so dafs im oberen Drittel bis zum Ende desselben nur die Stärkescheide, ihre in dem

Rindenparenchym gelegene Nachbarzellen und im Marke die den Gefäfsbündeln nach innen zu angrenzenden Parenchymzellen Stärke führten, letztere noch verhältnismäfsig reichlich, besonders im Gegensatz zur Stärkescheide, die auch hier irgend ein Abweichen von dem stets aufgefundenen Zustande nicht erkennen liefs. Das zweite Internodium war schon ziemlich schlaff und zeigte Stärke nur in der Scheide. Reduzierender Zucker im ganzen Stengel nachzuweisen.

3. *Destilliertes Wasser.* Die untersuchte Pflanze war die am meisten entwickelte; ihre Gesamtlänge betrug 34 cm, wovon auf das erste Internodium 12, auf das zweite 14, auf das dritte 6 und das vierte 2 cm Länge kamen. Die Primordialblätter zeigten bei 7 cm Länge und 5,5 cm gröfster Breite der Blattfläche ganz regelrechte Ausbildung; die weiteren Laubblätter ihrem Alter entsprechend weniger entwickelt. Hier wich die Verteilung der Stärke von den gewöhnlichen Verhältnissen kaum ab. Nur im ersten Internodium waren, abgesehen von der normalen Stärkescheide, die Parenchymzellen in Mark und Rinde mit ziemlichen Mengen von Stärke gefüllt, ebenfalls im oberen Teil weniger als im unteren. Das zweite Internodium führte unten ebenfalls noch etwas Stärke im Mark, nach oben zu blieb sie auf die Stärkescheide beschränkt. Im dritten bezw. vierten Internodium war nur diese noch stärkeführend.

In den nächsten Tagen traten bei den calciumfreien Pflanzen die schädlichen Wirkungendes Kalkmangels immer stärker hervor. Die Primordialblätter verschrumpften und fielen ab; auch das zweite Internodium mit der Endknospe vertrocknete. Einige machten Versuche, die Achselknospen der Primordialblätter zu entwickeln, doch starben die jungen Sprosse, nachdem sie höchstens 2 cm Länge erreicht hatten. Bei einem Exemplar wurden endlich auch die in den Achseln der Kotyledonen befindlichen Knospen zur Ausbildung angeregt, starben jedoch gleichfalls bald ab. Von den Stengeln vertrockneten die einen früher, andere erhielten sich längere Zeit straff und turgescent.

Die Verteilung der Stärke in den kalkfreien Pflanzen zeigte jetzt gegenüber dem früheren Zustande aus dem ersten Stadium des Absterbens keine wesentliche Veränderung; höchstens hatte sie im oberen Teile des Stengels noch etwas zugenommen; ein unscheinbarer, ca. 3 cm langer Achselsprofs führte nur in der Stärke-

scheide in gewöhnlicher Weise kleine Körnchen von 3—4 μ Durchmesser.

Bei einer einzigen dieser kalkfreien Pflanzen war, während die anderen längst zu Grunde gegangen waren, der Stengel selbst nach einem weiteren Verlauf von 5 Wochen noch turgescent geblieben, ohne übrigens Blätter zu besitzen oder sonst ein äufseres Zeichen von Lebensthätigkeit von sich zu geben; es zeigte sich bei der Untersuchung, dafs aus dem ganzen Stengel die Stärke verschwunden war, auch die Stärkescheide war leer und Zucker ebenfalls nicht nachweisbar; nur ganz unten, dicht über den Kotyledonen, waren noch vereinzelte Körnchen im Parenchym vorhanden. Die vordem grofsen Mengen von Stärke waren also ohne Zweifel von den lebend gebliebenen Zellen vollkommen verbraucht worden, und der Stengel selbst wäre jedenfalls in kurzer Zeit aus Mangel an Nahrung, wie die anderen, abgestorben.

Die sämtlichen Pflanzen, welche Kalk in gleichviel welcher Form erhalten hatten, gaben in Bezug auf die Verteilung der Stärke zu Bemerkungen keine Veranlassung.

Die Bohnen in destilliertem Wasser hatten zu der oben (p. S. 181) angegebenen Zeit der ersten Untersuchung offenbar den höchstmöglichen Zustand ihrer Entwickelung erreicht. Nach 3—4 Tagen zeigten sich fast gleichzeitig bei allen die ersten Anzeichen des Absterbens: die Primordial- und die übrigen Laubblätter verfärbten sich, wurden welk und fielen bald ab; die Terminalknospe hing schlaff nach unten. Verteilung der Stärke: Im ersten Internodium sind sämtliche Zellen, besonders im Mark, mit grofsen Stärkekörnern vollgepfropft; aus den übrigen Internodien ist die Stärke dagegen vollständig verschwunden, selbst bei Behandlung der Schnitte mit Kali und Essigsäure fand die Jod-Stärkereaktion nicht mehr statt.

Im weiteren Verlauf starben die beiden noch übrigen Bohnen in dem destillierten Wasser ab.

Vergleichen wir die Stärkeverteilung bei den letzterwähnten Bohnen mit denjenigen, welche eine Nährlösung mit Ausschlufs von Kalk erhalten hatten, so finden wir, dafs dieselbe bei den Pflanzen in destilliertem Wasser mit den Angaben, wie sie Böhm für seine gleich behandelten Dunkelpflanzen macht, sich recht wohl im Einklang befinden. Dafs aber das Fehlen der Stärke in den oberen

Internodien und die Anhäufung im unteren Teile des ersten nicht auf Kalkmangel zurückzuführen ist, sondern auf andere Umstände, beweisen diejenigen Pflanzen, welche bei gleichzeitiger Anwesenheit der übrigen notwendigen Aschenbestandteile einzig unter dem Fehlen des Kalkes zu leiden hatten. Hier trat Stärke bis in die obersten Regionen des Stengels, und zwar sehr reichlich auf, und wenn sich im weiteren Verlauf die an den äufsersten Punkten des noch lebenden Stengels gelegenen Achselknospen entwickelten, so war auch in diesen, stets kümmerlichen Sprossen, in denen das Fehlen eines wichtigen Nährstoffes sichtlich zum Ausdruck kam, Stärke, wenigstens in der Scheide, immer nachweisbar.

Die durch den Kalkmangel hervorgerufenen Veränderungen zeigen vielmehr eine unverkennbare Übereinstimmung mit dem oben beschriebenen Verhalten der dekapitierten Pflanzen; ein Umstand, der bei weiterer Überlegung auch ganz natürlich erscheint. Denn wenn „wegen Kalkmangel kein weiterer Zellenbau stattfindet“, so ist damit die naturgemäfse Hauptverbrauchstelle für die zuströmenden Kohlenhydrate ebenso beseitigt, wie wenn die Vegetationsspitze einfach durch Abschneiden entfernt wird. Die bereits fertig ausgebildeten Zellen brauchen darum noch keineswegs ebenso plötzlich ihre Thätigkeit einzustellen; im Gegenteil, erst allmählich hört der Zuflufs auf, und wenn die zuströmende Glykose eine für das Leben der Zelle bedenkliche Konzentration annimmt, wird sie durch Überführung in die feste, indifferente Form der Stärke unschädlich gemacht. Im weiteren Verlauf wird dann das aufgespeicherte Material von den Zellen selbst, soweit sie am Leben bleiben, zur Erhaltung ihrer Lebensthätigkeit verbraucht.

Jedenfalls zeigen aber auch die Versuche mit den kalkfreien Pflanzen, dafs die Stärkescheide im Gegensatz zu den abnormen Erscheinungen der Stärkeverteilung im übrigen Parenchym auch hier in keiner irgendwie bemerkbaren Weise berührt wurde, dafs sie also, und hierauf kommt es im vorliegenden Falle besonders an, zu der Wanderung der Kohlenhydrate in einer direkten Beziehung *nicht* steht. —

Es entsteht nun die Frage, welche Aufgabe jene charakteristische Zellformation der Stärkescheide in Wirklichkeit zu erfüllen habe, zu welchem Zwecke die in ihr vorkommende Stärke verwendet wird.

Bereits wiederholt ist von gewissen Beziehungen die Rede gewesen, in welchen die Stärkescheide zu den Bastfasern des Phloëmteils der Gefäſsbündel, bezw. zu bestimmten sklerenchymatischen Elementen überhaupt steht, Beziehungen, die zunächst nur rein lokaler, stellenweise auch anatomischer Natur waren. Verfolgen wir dieselben weiter, so werden wir finden, daſs das Verhältnis beider zu einander ein noch viel innigeres ist.

Die eigentümliche Bedeutung der Bastzellen der dikotyledonen Pflanzen, resp. des Sklerenchymringes, wie wir ihn bei den Gefäſsbündeln der Monokotylen finden, als mechanische Elemente die Festigung der Pflanzenteile zu übernehmen, bringt es mit sich, daſs sie erst allmählich, den Bedürfnissen der wachsenden Pflanze entsprechend, die für ihre Funktion notwendigen Eigenschaften vollkommen ausbilden. Solange die Pflanzenteile noch jung sind und nur ihr eigenes Gewicht zu tragen haben, sind diese sklerenchymatischen Elemente noch von mehr oder weniger nebensächlicher Bedeutung; eine vorzeitige Ausbildung derselben würde sogar etwaigen noch stattfindenden Stengelstreckungen oder dgl. nur hinderlich im Wege stehen. Erst später, wenn die Stengelteile vollständig erwachsen sind, dann beginnen sich die Bastfasern etc. stärker zu verdicken, oft in einer Weise, daſs das ursprüngliche Zelllumen fast vollkommen ausgefüllt wird. Dazu sind natürlich groſse Quantitäten von Baustoffen erforderlich, und da die in Frage stehenden Zellen wohl kaum befähigt erscheinen, sich das dazu nötige Material selbst aufzuspeichern,[1]) so haben sie in den benachbarten Zellen der Stärkescheide sozusagen Magazine erhalten, aus denen ihnen das notwendige Baumaterial nach Bedarf zugeführt wird. Sachs selbst hat ursprünglich neben der Fortleitung der Stärke in der Längsrichtung der Scheide eine solche Querleitung nach innen angenommen, indem er sagt[2]): „Das Material zum Wachstum dieser Zellhäute“ — der Bastzellen, des Holzes etc. in den Gefäſsbündeln, welche von der Stärkescheide begleitet werden — „kann wohl nirgends anders herkommen, als aus dem benachbarten Stärkering.“ Später jedoch scheint er davon zu gunsten der Stärkewanderungstheorie wieder abgekommenzu sein. In Wirklichkeit aber lehrt das

1) Vgl. Sachs in Pringsheims Jahrb. Bd. III, p. 241.

2) Ebenda, p. 198, vgl. auch p. 242.

thatsächliche Verhalten der Stärkescheide, dafs in der Versorgung der ihr benachbarten mechanischen Zellgruppen mit Baustoffen ihre Hauptbedeutung zu suchen ist.

In den jugendlichen Stärkezellen sind die Stärkekörner eben in der Entstehung begriffen, noch äufserst klein; sie wachsen dann, der Ausbildung der Zellen selbst entsprechend und ohne Zweifel auf Kosten der in den Parenchymzellen des Markes oder der Rinde wandernden Glykose bis zu einer ziemlich konstanten Gröfse von 5—6 μ, die sie längere Zeit, selbst in einer Art Ruhezustand verharrend, beibehalten. In dieser Periode sind die sklerenchymatischen Elemente noch kaum oder nur wenig ausgebildet. Sobald aber nun im älterwerdenden Stengel das Bedürfnis zur Weiterentwickelung derselben sich geltend macht, werden die in der Scheide abgelagerten Stärkemengen zu diesem Zwecke verbraucht, und jedenfalls ist es nach Vollendung dieses Vorgangs, wenn jene ihre definitive Gestaltung und Ausbildung erreicht haben, zweifellos sicher, dafs dann die Stärkescheide bis auf höchstens einige wenige Fragmente entleert und die Stärke ihre angegebene Verwendung gefunden hat.

Bei Phaseolus multiflorus ist dies Verhalten vollkommen deutlich, und zwar nicht nur bei den normalen, gesunden Pflanzen — denn es scheint mir einigermafsen von Bedeutung zu sein, dafs selbst bei den dekapitierten bezw. kalkfreien Pflanzen, wenigstens bei einem Teile derselben, eine Verdickung der Bastelemente unter gleichzeitiger Entleerung der Stärkescheide zu beobachten war.

Fast noch charakteristischer ist der Vorgang beim Mais. Was zunächst das hypokotyle Stengelglied anlangt, so führt dasselbe allerdings im ersten Entwickelungsstadium etwas Stärke, erst allgemein und später nur in der Scheide, auf deren Kosten die im Kreise geordneten Gefäfsbündel einigermafsen ausgebildet werden. Sehr bald jedoch, wenn aus den oberhalb befindlichen Knoten die bekannte Wurzelbildung beginnt, verliert es seine Bedeutung als tragendes Organ, seine Weiterentwickelung bleibt zurück und demzufolge ist auch die besondere Aufspeicherung stickstofffreier Baustoffe dort nicht mehr nötig, das hypokotyle Stengelglied ist stärkefrei, obwohl der Transport von Kohlehydraten aus dem noch nicht entleerten Samenkorn in Form von Glykose noch stattfindet.

Im Stengel des Mais haben wir, wie schon hervorgehoben,

zu unterscheiden zwischen den markständigen und den an der Peripherie befindlichen Gefäſsbündeln. Von jenen ist jedes einzelne von einer geschlossenen, ringförmigen Stärkescheide umgeben, entsprechend und eng verbunden mit dem Sklerenchymringe, welcher hier jedes Bündel umgiebt. Die Menge der Stärke in diesen Scheiden ist indessen nicht sehr bedeutend, in Übereinstimmung damit bringen es aber auch die Wände der Sklerenchymfasern zu keiner sehr hervorragenden Verdickung, und die Scheide selbst wird verhältnismäſsig frühzeitig leer. Anders am Rande des Stengels: wenn hier die Stärkescheide nur auf der Innenseite der sehr eng gedrängten Bündel auftritt und in Verbindung mit dem letzteren Umstand in einen zusammenhangenden, das gesamte Mark umfassenden Cylinder zusammenflieſst, so liegt der Grund einfach darin, daſs auf der Auſsenseite der Bündel kein Platz für die Ausbildung der Stärkescheide mehr vorhanden ist. Denn auch die Sklerenchymfasern treten hier zu einem mächtig ausgebildeten mechanischen Ringe zusammen, welcher sich am gesamten Stengelumfang befindet bis dicht an die Epidermis heran. Diese Sklerenchymfasern verdicken ihre Wände in einem bedeutend höheren Grade als die zerstreuten Gefäſsbündel des Markes und mit Rücksicht darauf führt hier die Stärkescheide nicht nur gröſsere Mengen von Stärke, sondern dieselbe findet sich auch hier längere Zeit vor, wie es die fortschreitende Wandverdickung erforderlich macht.

Verfolgen wir dies Verhalten nun auch bei anderen Pflanzen, so werden wir die gleiche Erscheinung überall mit mehr oder minder groſser Deutlichkeit auftreten sehen. Als zwei besonders signifikante Fälle möchte ich folgende nicht unerwähnt lassen.

Als das Ideal von Stärkewanderung in der Stärkescheide sollte a priori *Solanum tuberosum* gelten. Die groſsen Mengen von Stärke, welche in den Kartoffelknollen aufgespeichert werden, verbunden mit der Thatsache, daſs gerade die Solanaceen zu denjenigen Pflanzen gehören, welche infolge der Assimilationsthätigkeit sehr viel Stärke in den Blättern anhäufen,[1]) würden die Annahme, daſs gerade hier die Stärkescheide und in ihr die Wanderung der Stärke in ganz hervorragendem Grade ausgebildet sein müsse, ohne weiteres

---

A. Mayer, Über die Assimilationsprodukte der Laubblätter angiospermer Pflanzen, Bot. Ztg. 1885, p. 451.

erklärlich erscheinen lassen. Allein nichts von alledem: die Scheide des Kartoffelstengels zeigt die ganz gewöhnlichen Verhältnisse. An der Aufsenseite der Gefäfsbündel liegend findet sich Stärke in derselben nur in den jüngeren Teilen des Stengels, soweit die Bastelemente selbst noch jugendlich und unvollkommen entwickelt sind. Je weiter nach unten, also in je ältere Stengelpartieen man bei der Untersuchung kommt — immer geht mit der fortschreitenden Verdickung der Bastfasern die Entleerung der Stärkescheide parallel, und die letztere tritt immer weniger prägnant hervor, aber von einer Andeutung, dafs hier eine „Wanderung der Stärke“ vor sich gehe, findet sich keine Spur.

Der zweite Fall betrifft die *Cucurbitaceen.* Macht man einen Querschnitt z. B. durch einen jungen Stengel von Cucurbita pepo, und behandelt ihn mit Jod, so tritt ein ganz ausgezeichnet ausgebildeter geschlossener Stärkering, aus einer Zelllage bestehend, hervor; aber nicht an die Gefäfsbündel angeschlossen, sondern unabhängig von denselben, im Rindenparenchym, zwischen jenen und der Epidermis, und zwar mehr der letzteren zu gelegen. Bekanntlich sind nun die Cucurbitaceen dadurch ausgezeichnet, dafs bei ihnen in der Rinde ein Ring von einer mehrfachen Lage Sklerenchymfasern entwickelt ist, innerhalb dessen die auf beiden Seiten mit Phloëm versehenen Gefäfsbündel in einem doppelten Kreise angeordnet sind. Prüft man diese Verhältnisse weiter, so findet sich, dafs jener Stärkering sich den jugendlichen, noch ganz dünnwandigen Zellen dieses Sklerenchymringes unmittelbar an der Aufsenseite anschliefst, in ganz analoger Weise, wie es die Stärkescheide sonst bei den Bastzellen der Gefäfsbündel zu thun pflegt. Und auch hier wiederum wird die enge anatomische Zusammengehörigkeit dieser beiden Elemente durch ihr gegenseitiges physiologisches Verhalten in nicht mifszudeutender Weise illustriert. Es springt hier sofort in die Augen, dafs die thatsächliche Entleerung der Stärke in dieser Stärkescheide nach unten zu im Stengel nur durch die Verwendung derselben zur gleichzeitig fortschreitenden Ausbildung und Verdickung des Sklerenchymringes herbeigeführt worden ist. Die Benutzung des Ringes zu einer „Stärkewanderung“ erscheint hier vollkommen ausgeschlossen.

Dafs dieses Verschwinden der Stärke aus der Scheide in älteren Pflanzenteilen, welches mit der Annahme, dafs dieselbe ein

Leitgewebe sei, doch keineswegs übereinstimmt, auch schon anderweitig ganz richtig beobachtet worden ist, zeigt z. B. die Beschreibung, welche H. de Vries in seiner „Wachstumsgeschichte des roten Klees“[1]) giebt. Während die Stärke hier, wie gewöhnlich, im jugendlichen Stengel das ganze Grundgewebe, soweit sich die Zellen noch strecken, erfüllt, „verschwindet sie jetzt zunächst aus dem inneren Mark; bald darauf beschränkt sie sich nur auf das Rindenparenchym und die Markscheide der Gefäſsbündel — bei der weiteren Streckung wird nun auch die übrige Stärke verbraucht, zuerst diejenige, welche im Rindenparenchym und im inneren Teile der Stärkescheide liegt; zuletzt wird häufig auch *der äuſsere, die Bastsichel bekleidende Teil der Stärkescheide entleert.* Solche nahezu ausgewachsene und fast ganz oder ganz leere Internodien trifft man häufig an.“ Übrigens ist auch de Vries der Meinung,[2]) daſs die im ausgewachsenen Zustande äuſserst dickwandigen Zellen der Bastfasern und faserartigen Zellen seiner „Strangscheide“ das Material zu dieser Wandverdickung den umgebenden Zellen, also auch der Stärkescheide, entnehmen müſsten, obgleich er sonst die Leitungsfähigkeit der letzteren in keiner Weise antastet. —

Wir erinnern uns jetzt noch einmal der anatomischen Verhältnisse der Stärkescheide; zum Teil haben dieselben für eine *Leitung* der Stärke gar keine Bedeutung, zum Teil stehen sie einer solchen geradezu entgegen. Auch für Haberlandt, der im übrigen die Stärkescheide als einen hervorragenden Teil des „Leitparenchyms“ ansieht, sind die wegen der Kleinheit der Zellen zahlreicher auftretenden Querwände eine Klippe für die Erklärung einer besonders ausgeprägten Leitungsfähigkeit der Scheide, allein er glaubt dieselbe dadurch umschiffen zu können, daſs er sie schlieſslich sogar noch für recht vorteilhaft erklärt, indem dadurch etwaigen Stockungen und Ansammlungen in den Stärkezellen vorgebeugt werden sollen. „Je geringer die Anzahl der Querwände, desto gröſser und störender werden selbstverständlich diese Stärkeansammlungen sein. Um sie in kleinere Portionen zu verteilen, sind in gewissen Abständen Querwände unerläſslich.“[3])

---

1) Landw. Jahrbücher, Bd. VI, p. 922.
2) Ebenda, p. 914.
3) Haberlandt, Physiologische Pflanzenanatomie, 1884, p. 204 f.

Wie die Sache in Wirklichkeit liegt, bedarf es so künstlicher Erklärungen nicht. Die *vielen Querwände* erklären sich dadurch, dafs so eine viel gröfsere und bessere Verteilung der Reservestoffe auf der gesamten Strecke der später auszubildenden mechanischen Zellelemente erreicht werden kann. Jede einzelne Stärkezelle hat nur für eine kleine Partie derselben das Material für die Wandverdickung zu liefern, was für die Einfachheit und Regelmäfsigkeit des Vorgangs jedenfalls von gröfserer Wichtigkeit ist, als wenn diese Reservestoffe in weiteren Abständen, aber gröfseren Quantitäten aufgespeichert wären. Dafs dabei die einzelnen Stärkezellen *viel kleiner* sein können, als die übrigen Parenchymzellen, findet seine Erklärung in der Natur der Stärke, vermöge deren als gewissermafsen „kondensierter Nährstoff“ auf einem kleinen Raume beträchtliche Mengen aufbewahrt und niedergelegt werden können, während zugleich der Platz für die übrigen Zellen dadurch so wenig wie möglich in Anspruch genommen wird. Mit dem *lückenlosen Anschlufs* der Stärkezellen an die von ihnen zu versorgenden Zellen des Bastes und sonstiger sklerenchymatischer Fasern, mit der *radialen Stellung ihrer Seitenwände* endlich ist die möglichst gröfste Ausdehnung der diffusionsfähigen Fläche erzielt; der Übertritt der Baustoffe in seitlicher Richtung wird dadurch gerade hier in hohem Mafse befördert, so dafs also das Fehlen der intercellularen Zwischenräume auf der Anschlufsseite auch in dieser Beziehung mit dem zu erreichenden Zwecke in Einklang steht.

Um noch ein Wort über das Fehlen der Stärkescheide in den Wurzeln zu sagen, so würde auch dies mit einer Wanderung der Stärke nicht harmonieren; denn es ist nicht einzusehen, aus welchem Grunde gerade in den Wurzeln, denen doch wegen der mangelnden Assimilationsorgane Kohlenhydrate besonders reichlich zugeführt werden müssen, ein Transport in Form von Stärke unterbleiben sollte. Sind dagegen die Stärkezellen nur Reservebehälter für die benachbarten Bast- etc. Fasern, so ist es viel weniger auffallend, wenn dieselben in einem Pflanzenteil, welcher in jeder Beziehung von den oberirdischen Organen abweichende Funktionen zur Aufgabe hat, nicht zur Ausbildung gelangen: die sklerenchymatischen Elemente müssen dann eben das Material zu ihrer Ausbildung der wandernden *Glykose* direkt entnehmen.

Überhaupt erscheint der Begriff der „Stärkewanderung“ als

einer der bedenklichsten in der gesamten Pflanzenphysiologie. Denn was soll man von der Genauigkeit und Schärfe der Bezeichnung „wandernde Stärke“ halten, wenn demselben sofort die Erklärung beigefügt werden mufs, dafs es natürlich die Stärke selbst *nicht* sein kann, welche wandert. Ganz im Gegenteil: die Natur der Stärke weist vielmehr in jeder Beziehung darauf hin, dafs wir es bei ihr mit einem Ruhezustande, einer Dauerform zu thun haben. Für gewisse Fälle ist es — von der Reservestärke in Samen, Knollen u. s. w. eo ipso abgesehen — schon bis jetzt keinen Zweifeln begegnet, dafs man bei ihnen in dem Auftreten der Stärke einen „transitorischen Reservestoff“ zu sehen hat; dafs sie einer Stauung in der Wanderung der Glykose ihre Entstehung zu verdanken hat, sei es eine Folge übermäfsigen Zuströmens derselben zu dem betreffenden Pflanzenteil, sei es eine Folge von Überproduktion, jedenfalls aber, um früher oder später gelegentlich wieder anders verwendet zu werden. Es ist, um in einem Bilde zu sprechen, ungefähr ebenso, wie wenn eine gröfsere Menge von Soldaten, die sich bisher auf breiter Landstrafse ungehindert im ruhigen Fortgange bewegt haben, an einen Engpafs oder ähnliches Hindernis kommt, welches nur einer kleinen Zahl gleichzeitig den Durchgang und die Weiterbewegung gestattet. Bei guter Disziplin werden allein diese in geordnetem Zuge in gleicher Weise wie bisher weiterziehen, während die übrigen abwärts vom Wege Halt machen, sich ansammeln, vielleicht auch das Gepäck ablegen und sich lagern, bis die Reihe zum Weitermarsch auch an sie kommt. Nun wird es doch aber niemand einfallen, gerade von diesen letzteren zu behaupten, dafs sie besonders an der Vorwärtsbewegung in erster Linie beteiligt seien. In gleicher Weise dürfen wir die in einem Pflanzenteil vorübergehend sich ansammelnden Stärkekörner nur als ein Zeichen ansehen, dafs augenblicklich mehr Bildungsmaterial vorhanden als notwendig ist, und dafs sie also, wie gesagt, als „transitorisches Reservematerial“ abgelagert werden, um entweder später wieder in Glykose übergeführt zu werden und dann weiter zu wandern, oder zur Ausbildung von Zellhäuten etc. in der Nähe Verwendung zu finden. Der erste Fall tritt in ausgeprägtem Grade infolge der Assimilation in den Blättern auf, wo bei günstiger Beleuchtung mehr Kohlenhydrate neugebildet werden als abgeführt werden können, der Überschufs aber in der Nacht wieder aufgelöst

und weiter geführt wird.[1]) Den zweiten Fall finden wir bei Keimpflanzen bezw. überhaupt in denjenigen Regionen der Pflanzenteile, in welchen nach Aufhören der Zellteilung die Streckung derselben und ihr Wachstum vollendet wird.[2]) Wir finden ihn aber ebenso oder noch prägnanter ausgeprägt in der Stärkescheide, da hier die allmähliche Verwendung dieser Stärke zur Ausbildung der benachbarten sklerenchymatischen Elemente viel deutlicher in die Augen springt.

Es ist ja allerdings sehr richtig, dafs, wenn wir Stärke in fertig gestreckten Stengelteilen etc. auch aufserhalb der Stärkescheide auftreten sehen, dies zunächst in der Nähe der Gefäfsbündel der Fall zu sein pflegt. Allein der Grund dazu liegt offenbar in der Thatsache, dafs gerade diese den Gefäfsbündeln benachbarten Parenchympartieen — denen de Vries deswegen die Bezeichnung „Zuckerscheide“ zulegte, wohl nur um ein Pendant zur „Stärkescheide“ zu schaffen — aus zwar noch nicht genügend aufgeklärten Ursachen bei der Fortbewegung der Glykose für gewöhnlich besonders bevorzugt werden, dafs also eintretenden Falls eine Stauung in der Fortleitung derselben, eine Überfüllung und damit die Abscheidung von Stärke hier zuerst sich bemerkbar machen mufs; im jugendlichen Stengel wird sie hier gewifs auch noch zur Ausbildung der benachbarten Gefäfsbündel überhaupt verwendet werden.

Für die Richtigkeit dieser Auffassung spricht auch noch folgender Versuch. Eine Anzahl von Bohnenpflanzen, welche ursprünglich zu anderen Zwecken bestimmt, im Hintergrunde des Zimmers aufgewachsen und so gut wie vollkommen etioliert waren, wurden über den Kotyledonen abgeschnitten und mit den Schnittflächen in Lösungen von Traubenzucker gesetzt. Die Untersuchung von mehreren der Bohnen berechtigte zu dem Schlufs, dafs in ihnen die Stärke vollständig, oder bis auf geringe Spuren aufgebraucht worden war. Auch äufserlich waren die Pflanzen bei einer Länge von 30—40 cm wenig entwickelt, mit nur wenigen klein gebliebenen Blättchen versehen, sonst aber vollkommen straff und turgescent. Die Traubenzuckerlösungen hatten verschiedene Kon-

---

1) Vgl. Mayer, a. a. O. p. 417 f.

2) Sachs, Experimentalphysiologie p. 355. — Auch L. Just (s. d. oben citirte Abhandlung) spricht die Ansicht aus, dafs die in Keimpflanzen auftretenden Stärkekörner als *nicht auf Wanderuny* begriffen anzusehen sein, sondern für Atmungszwecke Verwendung finden dürfte.

traktion, 1—10 pCt.; zur Kontrolle kamen einige Bohnen unter übrigens ganz gleichen Verhältnissen in destilliertes Wasser. Nach 10—12 Tagen waren einige Exemplare vertrocknet, die Mehrzahl hatte sich jedoch in ihrem Äufsern kaum verändert.[1])

Die mikroskopische Untersuchung zeigte nun, dafs sich die Pflanzen, welche in den Zuckerlösungen gestanden, wenn auch in verschiedenem Grade, mit Stärke angefüllt hatten. Bei geringerer Intensität waren es besonders die Markzellen an der inneren Grenze des Gefäfsbündelringes, die Stärke aufwiesen; bei stärkerer Erfüllung war aufser in dem gesamten Marke auch in den Parenchymzellen der Rinde Stärke aufgespeichert; im ersteren Falle war die Stärkescheide fast noch ganz leer, bei gröfserem Gehalte war auch sie stärkeführend, — immer jedoch, wie auch früher schon hervorgehoben, in geringerem Grade als die resp. Parenchymzellen.

Im Gegensatz zu diesem Ergebnis waren die Bohnen in destilliertem Wasser auch jetzt noch gänzlich frei von Stärke.

Es ist nun zweifellos, dafs hier Traubenzucker von aufsen aufgenommen und ziemlich weit im Stengel vorgedrungen war, und zwar ganz in der dafür charakteristischen Weise (Zuckerscheide!). Da jedoch dieser Aufnahme von aufsen ein viel geringerer Verbrauch an Kohlenhydraten im Inneren für Atmung etc. entgegenstand, so mufste ein Punkt eintreten, an dem die einzelnen Zellen, um einer Überfüllung vorzubeugen, zur Wiederherstellung des diosmotischen Gleichgewichts den Traubenzucker in Stärke überzuführen genötigt waren. In den Zellen, in denen sich die Glykose besonders fortbewegt — im Mark, den Gefäfsbündeln benachbart, — trat auch zuerst die Überfüllung und damit die Abscheidung der Stärke ein; erst später machte sich das Bedürfnis auch bei den übrigen Zellen des gesamten Markes und der Rinde — nach Mafsgabe ihres Zuckergehaltes — geltend.

Wenn nun hier, wo eine Wanderung von Stärke in irgend welcher Form aus einem Reservestoffbehälter doch vollkommen ausgeschlossen ist, die Erscheinungen in der Stärkeverteilung, sowohl im Einzelnen wie im Gesamtresultate, genau dieselben sind, wie sie für den stark oder schwach fliefsenden Strom der wandernden

---

1) Man vergleiche hierzu die Versuche von Adolf Mayer, Landw. Vers.-Stationen, Bd. XVIII, 1875, p. 443 f.

Stärke angeblich charakteristisch sein sollen, so dürfte es wohl kein allzu kühner Schritt sein, wenn man, zumal mit Berücksichtigung aller anderen Umstände, auch die soeben mitgeteilten Ergebnisse für den Vorgang der „Stärkewanderung“ mit in Betracht zieht.

Nicht also liegt die Ursache zu einem solchen sporadischen Auftreten von Stärke in der Nähe der Stärkescheide und aufserhalb derselben, um auf den eingangs erwähnten Vergleich von Haberlandt zurückzukommen, in dem Umstande, dafs diese wegen besonders ausgiebiger Stoffwanderung die Menge nicht mehr fassen kann und nun sozusagen übergelaufen ist. Eine „Wanderung der Stärke“ findet, zumal in der Stärkescheide überhaupt nicht statt, und jene neuerdings für diese in Anwendung gebrachten Namen wie „Stärkebahn“, „Stärkestrafse“ etc., durch die der Fortbewegung der Stärke in derselben auch äufserlich schon Ausdruck verliehen werden sollte, verlieren damit jede Berechtigung. Gegen die ursprüngliche Bezeichnung von Sachs, „Stärkescheide“ bezw. „Stärkering“ liegen dagegen auch in Zukunft keine Bedenken vor, da die eigentliche physiologische Aufgabe der Stärkezellen, Reservestoffe für die benachbarten Sklerenchymzellen aufzuspeichern, durch diesen nichts praejudicirenden Ausdruck in keiner Weise berührt wird.

Die vorliegende Arbeit wurde im Winter und Frühjahr 1885 im pflanzenphysiologischen Institute der kgl. landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin der Hauptsache nach ausgeführt, später in einzelnen Punkten ergänzt und vervollständigt.

Für die mir s. Z. von Herrn Professor Dr. Frank, Vorstand des pflanzenphys. Inst. der landwirtschaftlichen Hochschule Berlin zu teil gewordene Unterstützung bin ich demselben zu aufrichtigem Danke verpflichtet. Ebenso spreche ich Herrn Hofrath Prof. Dr. Just in Karlsruhe meinen ergebensten Dank aus.



Ein Beitrag zur Erklärung der Veränderungen, welche die stickstoffhaltigen Bestandteile eingesäuerter Grünfutterstoffe erleiden.

Von

E. SCHULZE.

(Aus dem agrikultur-chemischen Laboratorium des Polytechnikums in *Zürich.*)

Durch zahlreiche Untersuchungen ist nachgewiesen worden, dafs eingesäuerte Grünfutterstoffe in den Silo's (Gruben) einen Verlust an Proteïnstoffen[1]) erleiden, welcher unter Umständen eine sehr beträchtliche Höhe erreichen kann. Aus manchen Beobachtungen schien hervorzugehen, dafs gleichzeitig ein Stickstoffverlust erfolgt. Nach KELLNERS neueren Untersuchungen[2]) ist dies nicht der Fall; das beobachtete Stickstoffdefizit rührt nur von einer Verflüchtigung von Ammoniak her, welche während des Trocknens der für die Analyse bestimmten Proben des Sauerfutters infolge der Dissociation von Ammoniaksalzen erfolgt.

Als die Ursache des Proteïnverlustes betrachten die Meisten wohl die Gärungsprozesse, welche in den eingesäuerten Futterstoffen stattfinden; sie nehmen an, dafs diese Prozesse mit einer

---

1) Zur Verhütung von Mifsverständnissen sei bemerkt, dafs ich in dieser Abhandlung unter der Bezeichnung „Proteïnstoffe" Eiweifssubstanzen, Nucleïn und Plastin zusammenfasse, dafs ich ferner alle übrigen Stickstoffverbindungen als „nicht proteïnartige Substanzen" bezeichne. Die letzteren als „Amide" aufzuführen, entspricht nach meiner Ansicht nicht ganz dem gegenwäritgen Stande unserer Kenntnisse. Neben Amiden (Asparagin, Glutamin und Amidosäuren) sind in den Pflanzen viele andere nicht proteïnartige Stickstoffverbindungen, insbesondere Körper basischer Natur, nachgewiesen worden. In manchen Pflanzen, in welchen eine nicht ganz unbeträchtliche Stickstoffmenge auf nicht proteïnartige Verbindungen fällt, kann man Amide kaum nachweisen (m. vgl. diese Zeitschrift, Bd. XXXIII, p. 113).

2) Diese Zeitschrift, Bd. XXXII, p. 65.

Spaltung von Proteïnstoffen verbunden sind. Welcher Art die dabei entstehenden Spaltungsprodukte sind, ist nicht genügend bekannt. Durch die Arbeiten Kellners wissen wir, dafs im Sauerfutter Ammoniak in nicht unbeträchtlicher Menge enthalten ist; ob dasselbe aber dem Zerfall von Proteïnstoffen oder der Zersetzung anderer Stickstoffverbindungen seine Entstehung verdankt, ist ungewifs. Zu den Umständen, welche Einflufs auf die Gröfse des Proteïnverlustes haben, gehört nach Kellner die Temperatur, welcher die Futterstoffe in den Silos ausgesetzt sind.

Es scheint mir nun, dafs die Veränderungen, welche die stickstoffhaltigen Bestandteile der eingesäuerten Vegetabilien in den Silo's erleiden, bis jetzt nicht vollständig erklärt sind. Beim Aussprechen dieser Ansicht stütze ich mich insbesondere auf die Resultate einer Versuchsreihe, welche von B. Schulze[1]) im landw.-thierchemischen Institut zu *Breslau* ausgeführt worden ist.

Um den Einflufs kennen zu lernen, welchen der ungleiche Wassergehalt eingesäuerter Vegetabilien auf den Verlauf des Säuerungsprozesses ausübt, führte B. Schulze Versuche mit *Wiesenheu* aus. Abgewogene Quantitäten desselben wurden unter Zusatz verschiedener Wassermengen teils in Fässern, teils in Glasgefäfsen (Glaskrausen) eingestampft und 3 Monate lang der Säuerung überlassen. Durchschnittsproben des so gewonnenen Sauerheus dienten dann zur Analyse.

Es zeigte sich, dafs das Wiesenheu während der Säuerung einen beträchtlichen Verlust, sowohl an Trockensubstanz wie an stickstofffreien Substanzen erlitten hatte — einen Verlust, wie er ausnahmslos auch bei eingesäuerten Grünfutterstoffen sich gezeigt hat (die Höhe des Verlusts war ungleich bei den verschiedenen Proben, was auf einen Einflufs der Wassermenge auf den Säuerungsprozefs schliefsen läfst). Weniger beträchtlich waren die Verluste an „Rohproteïn“[2]). Bei dem in *Fässern* eingesäuerten Heu betrug die Abnahme in maximo nur 5,16 pCt. der ursprünglichen Rohproteïnmenge; ein etwas gröfserer Verlust wurde bei einigen der in Glasgefäfsen eingesäuerten Proben gefunden (auf Grund der

1) Journal f. Landwirtschaft, Bd. 34 (1886). p. 187.

2) Unter „Rohprotein“ ist die Gesammtmenge der N-haltigen Stoffe zu verstehen.

Kellner'schen Untersuchungen würde man anzunehmen haben, dafs das dem Rohproteïnverlust entsprechende Stickstoffdefizit durch Verflüchtigung von Ammoniak beim Trocknen der für die Analyse bestimmten Sauerheu-Proben bedingt war).

Merkwürdig sind nun die Zahlen, welche B. Schulze bei Bestimmung der *Proteïnstoffe* und *nicht proteïnartigen Stickstoffverbindungen*[1]) im Sauerheu erhielt. Nach diesen Zahlen hatte in zwei Fällen (Fafs IV und Glasgefäfs V) die absolute Proteïnmenge während des Säuerungsprozesses eine geringe Zunahme erfahren[2]); eine bedeutende Abnahme des Proteïns wurde nur bei Fafs III beobachtet. Für die Verteilung des Gesamtstickstoffes auf Proteïnstoffe und nicht proteïnartige Verbindungen ergaben sich folgende Prozentzahlen:

	Ursprüngl. Heu	Fafs I Heu ohne Wasserzusatz eingestampft	Fafs II 25 000 g Heu + 5000 g Wasser	Fafs III 25 000 g Heu + 12 500 g Wasser	Fafs IV 25 000 g Heu + 25 000 g Wasser	Fafs V 25 000 g Heu + 50 000 g Wasser
N in Proteïnstoffen	85,80	85,96	85,81	77,73	90,95	87,06
N in anderen Verbindungen	14,20	14,04	14,19	22,27	9,05	12,94

	Ursprüngl. Heu	Glaskrause I Heu ohne Wasserzusatz	Glaskrause II 500 g Heu + 100 g Wasser	Glaskrause III 500 g Heu + 250 g Wasser	Glaskrause IV 500 g Heu + 500 g Wasser	Glaskrause V 500 g Heu + 1000 g Wasser
N in Proteïnstoffen	85,80	86,93	86,38	83,86	86,79	92,05
N in anderen Verbindungen	14,20	12,07	13,62	16,14	13,21	7,95

1) B. Schulze bezeichnet diese Stoffe als *Eiweifssubstanzen* und *Amide*. Ich habe diese Bezeichnungen geändert, entsprechend den in Anmerkung 1 ausgesprochenen Grundsätzen. Um Zahlen für den Prozentgehalt des Heus, resp. Sauerheu's, an Amiden zu erhalten, hat B. Schulze den „Nichtproteïnstickstoff" mit 6,25 multipliziert.

2) Ich entnehme der von B. Schulze gegebenen Zusammenstellung die betreffenden Zahlen:

	Eingebracht:	Wiedergefunden:
Im Fafs IV	2038,7 g Reinproteïn	2085,4 g Reinproteïn
Im Glasgefäfs V	41,11 „ „	41,62 „ „

Nur in zwei Fällen (Fafs III und Glaskrause III) hat sich also während der Säuerung das Mengenverhältnis zwischen „Proteïnstickstoff“ und „Nichtproteïnstickstoff“ zu Gunsten des letzteren verschoben: in allen übrigen Fällen ist eine Verschiebung dieses Verhältnisses zu Gunsten des Proteïnstickstoffs eingetreten[1]), während man bei der Säuerung von Grünfutterstoffen meines Wissens stets eine starke Vermehrung der nichtproteïnartigen Stickstoffverbindungen auf Kosten der Proteïnstoffe beobachtet hat. Ähnliche Resultate erhielt B. Schulze auch in einer zweiten Versuchsreihe, durch welche er den Einflufs der Zeitdauer der Säuerung auf die Substanzverluste des eingesäuerten Wiesenheus festzustellen suchte.

Wie erklärt sich dieses verschiedene Verhalten der Grünfutterstoffe und des angefeuchteten Wiesenheus bei der Einsäuerung?

Nach meiner Ansicht ist die Erklärung für diese Erscheinung hauptsächlich in der Thatsache zu suchen, *dafs in abgeschnittenen Teilen junger grüner Pflanzen, wenn dieselben in wasserhaltigem Zustande im Dunkeln aufbewahrt werden, eine mit der Bildung von Amiden verbundene Zersetzung von Proteïnstoffen erfolgt.*

Dafs in lebenskräftigen Pflanzenteilen Asparagin sich bildet,

---

Ob die Proteïnzunahme nicht auf Versuchsfehler, deren Gröfse durch die Schwierigkeit einer richtigen Probenahme erhöht werden kann, zurückzuführen ist, mufs dahingestellt bleiben.

1) Zur Erklärung des Umstandes, dafs der Prozentsatz an Proteïnstickstoff in den meisten Heuproben während der Säuerung ein höherer geworden ist, führt B. Schulze folgendes an: „Die Erklärung dieser Erscheinung läfst sich einmal darin suchen, dafs das Eiweifs, welches in den frischen Vegetabilien im Zellsaft gelöst ist, durch das Trocknen desselben in einen festen Zustand übergegangen, und so für die zersetzenden Faktoren schwerer angreifbar geworden war, als die in geringerer Menge vorhandenen, leichter löslichen und diffundierbaren Amide; oder aber, es hat auch hier, ähnlich wie dies bei der Maische von Behrend und Morgen (landw. Versuchs-Stationen, Bd. XXIV, p. 171) beobachtet wurde, eine Bildung von eiweifsartigen Stoffen aus den Amidverbindungen stattgefunden.“

Übrigens ist darauf aufmerksam zu machen, dafs für das Mengenverhältnis des Proteïnstoffes zum Nichtproteïnstickstoff ohne Zweifel etwas andere Zahlen gefunden worden wären, wenn nicht bei den von B. Schulze untersuchten Proben ein Stickstoffverlust (welcher in den für den *Rohproteïnverlust* aufgeführten Zahlen seinen Ausdruck findet) aufgetreten wäre. Dieser Stickstoffverlust rührt doch vermutlich von einer Ammoniakverflüchtigung her; durch letzteren Vorgang aber ist die Menge des „Nichtproteïnstoffes“ verringert worden. Da indessen der Stickstoffverlust kein bedeutender war, so ist dieser Umstand wohl nicht von weitgehendem Einflufs gewesen.

wenn sie in der angegebenen Weise behandelt werden, ist durch Borodin[1]) entdeckt und durch C. O. Müller[2]) bestätigt worden (der letztere hat übrigens nachgewiesen, dafs in verdunkelten jungen Pflanzenteilen Asparagin auch dann entsteht, wenn dieselben in Verbindung mit der Mutterpflanze bleiben).[3]) Dafs die Bildung der Amide von einem Zerfall von Proteïnstoffen begleitet ist, und dafs dieser Zerfall einen beträchtlichen Umfang erreichen kann, ergiebt sich aus einer von E. Bosshard und mir ausgeführten Untersuchung, welche in der Zeitschrift für physiologische Chemie[4]), sowie auch in dieser Zeitschrift[5]) publiziert worden ist. Von den dabei erhaltenen Resultaten will ich hier das Wesentlichste reproduzieren. Junge Rotklee- Gras- und Haferpflanzen[6]) enthielten beträchtliche Asparaginmengen, nachdem sie, mit den abgeschnittenen Stengeln in Wasser gesteckt, ca. eine Woche lang in einem dunkeln Raume vegetiert hatten. Ein Teil der so behandelten Rotklee- und Haferpflanzen wurde getrocknet, in der Trockensubstanz sodann der Gehalt an Gesamtstickstoff und an Proteïnstickstoff (nach Stutzers Methode) bestimmt. Die so erhaltenen Resultate sind im folgenden mit denjenigen zusammengestellt, welche bei der Analyse der unmittelbar nach der Entnahme vom Felde getrockneten Pflanzen gleicher Art sich ergeben hatten[7]):

---

1) Botanische Zeitung, 1878, No. 51 und 52.

2) Diese Zeitschrift, Bd. XXXIII, p. 311.

3) Ebendaselbst p. 329.

4) Diese Zeitschrift, Bd. IX, p. 432.

5) Diese Zeitschrift, Bd. XXXIII, p. 117.

6) Diese Pflanzen waren dem Felde entnommen worden, als sie eine Höhe von 30—40 cm über dem Boden erreicht hatten.

7) In den in Wasser kultivierten Proben wurde, wie man sieht, ein etwas höherer Stickstoffgehalt gefunden, als in denjenigen, welche unmittelbar nach der Entnahme vom Felde getrocknet worden waren. Vermutlich ist in den ersteren, während des Verweilens derselben im dunkeln Zimmer, durch Atmung stickstofffreie Substanz zerstört worden. Vielleicht hat auch der Substanzverlust, welcher durch das Einstellen der abgeschnittenen Stengel in Wasser bedingt war, die stickstofffreien Bestandteile stärker betroffen, als die stickstoffhaltigen. Endlich aber ist es auch nicht unmöglich, dafs die beiden Proben ursprünglich nicht genau die gleiche Zusammensetzung besessen haben.

A. *Rotklee.*

	a) Unmittelbar nach der Entnahme vom Felde getrocknet:	b) 8 Tage im dunkeln Zimmer, dann getrocknet:
Gesamtstickstoff	4,11 pCt.	4,37 pCt.
Stickstoff in Proteïnstoffen	3,22 „	2,47 „
Stickstoff in nichtproteïnartigen Substanzen	0,89 „	1,90 „

B. *Hafer.*

	a) Unmittelbar nach der Entnahme vom Felde getrocknet:	b) 8 Tage im dunkeln Zimmer, dann getrocknet:
Gesamtstickstoff	4,12 pCt.	4,50 pCt.
Stickstoff in Proteïnstoffen	3,51 „	1,46 „
Stickstoff in nichtproteïnartigen Substanzen	0,61 „	3,04 „

Beim Hafer hat, wie man sieht, während der Aufbewahrung im dunkeln Zimmer der Proteïngehalt sehr stark abgenommen; beim Rotklee war die Abnahme geringer, aber immer noch beträchtlich genug. Welche von den zur Gruppe der *Proteïnstoffe* gehörenden Substanzen es waren, die sich in den in der beschriebenen Weise behandelten Pflanzen zersetzten, geht zwar aus der Untersuchung nicht direkt hervor; es dürfte aber doch wohl als sicher anzunehmen sein, dafs die *Eiweifssubstanzen* an der Zersetzung stark beteiligt waren. Denn wir wissen ja mit Bestimmtheit, dafs gerade der Zerfall der Eiweifssubstanzen zur Bildung von Amiden führt:

Im verflossenen Jahre habe ich unter Mitwirkung von Dr. E. Kisser diese Versuche wiederholt, und zwar mit Hafer und mit Timothee-Gras (Phleum pratense). Die Pflanzen wurden dem Felde entnommen, als sie eine Höhe von 35—40 cm über dem Boden erreicht hatten, dann mit den abgeschnittenen Stengeln in Wasser gesteckt und so 3 Tage lang in einem verdunkelten Raume bei Zimmertemperatur belassen. Hierauf wurden sie getrocknet und analysiert. Die dabei erhaltenen Resultate sind im folgenden denjenigen gegenübergestellt, welche bei der Untersuchung der unmittelbar nach der Entnahme vom Felde getrockneten Pflanzen gleicher Art und gleicher Herkunft sich ergaben. Beim Hafer haben wir nur den Gehalt an Proteïnstickstoff (nach dem Stutzerschen

Verfahren) bestimmt, beim Gras auch den Gesamtstickstoff. Wir fanden folgende, auf die Trockensubstanz bezogene Zahlen[1]):

A. *Timothee-Gras.*

	a) Unmittelbar nach der Entnahme vom Felde getrocknet:	b) 3 Tage im dunkeln Zimmer, dann getrocknet:
Gesamtstickstoff	1,97 pCt.	2,10 pCt.
Stickstoff in Proteïnstoffen	1,81 „	1,61 „
Stickstoff in nichtproteïnartigen Substanzen	0,16 „	0,49 „

B. *Hafer.*

	a) Unmittelbar nach der Entnahme vom Felde getrocknet:	b) 3 Tage im dunkeln Zimmer, dann getrocknet:
Stickstoff in Proteïnstoffen	2,02 pCt.	1,43 pCt.

---

1) *Analystische Belege:*

I. *Timothee-Gras, unmittelbar nach der Entnahme vom Felde getrocknet.*

a) *Gesamtstickstoff.* 1. Angewendet 1,0476 g getrocknete Substanz mit 6,38 pCt. Wasser; gefunden 1,82 pCt. N (= 8,45 ccm Barytwasser). 2. Angewendet 1,1968 g getrocknete Substanz mit 6,38 pCt. Wasser; gefunden 1,85 pCt. N (= 9,85 ccm Barytwasser). Mittel auf wasserfreie Substanz berechnet = 1,97 pCt. N.

b) *Proteïnstickstoff.* Angewendet 1,4529 g getrocknete Substanz mit 6,38 pCt. Wasser; gefunden 1,695 pCt. N (= 10,95 ccm Barytwasser). Auf wasserfreie Substanz berechnet = 1,81 pCt. N.

II. *Timothee-Gras, 3 Tage im Dunkeln aufbewahrt, dann getrocknet.*

a) *Gesamtstickstoff.* Angewendet 1,0744 g getrocknete Substanz mit 6,59 pCt. Wasser; gefunden 1,97 pCt. N (= 9,45 ccm Barytwasser). Auf wasserfreie Substanz berechnet = 2,10 pCt. N.

b) *Proteïnstickstoff.* Angewendet 1,3718 g getrocknete Substanz mit 6,59 pCt. Wasser; gefunden 1,51 pCt. N (= 8,25 ccm. Barytwasser). Auf wasserfreie Substanz berechnet = 1,61 pCt. N.

III. *Hafer, unmittelbar nach der Entnahme vom Felde getrocknet.*

Proteïnstickstoff. 1. Angewendet 2,0620 g getrocknete Substanz mit 6,14 pCt. Wasser; gefunden 1,91 pCt. N (= 17,55 ccm Barytwasser). 2. Angewendet 1,7945 g getrocknete Substanz mit 6,14 pCt. Wasser; gefunden 1,89 pCt. N (= 15,15 ccm Barytwasser). Mittel auf wasserfreie Substanz berechnet 2,02 pCt. N.

IV. *Hafer, 3 Tage im Dunkeln aufbewahrt, dann getrocknet.*

Proteïnstickstoff. 1. Angewendet 1,7742 g getrocknete Substanz mit 5,12 pCt. Wasser; gefunden 1,35 pCt. N (= 10,65 ccm Barytwasser. 2. Angewendet 1,6100 g getrocknete Substanz mit 5,12 pCt. Wasser; gefunden 1,37 pCt. N (=9,85 ccm Barytwasser.) Mittel auf wasserfreie Substanz berechnet 1,43 pCt. N.

Titre des Barytwassers: 1 ccm = 0,00225 g N.

Auch diese Pflanzen hatten also während der Aufbewahrung in einem dunkeln Zimmer einen Verlust an Proteïnstoffen erlitten. Allerdings war derselbe bedeutend geringer, als bei dem früher in gleicher Weise behandelten Material. Dies erklärt sich daraus, dafs wir bei den neueren Versuchen die Gras- und Haferpflanzen vor dem Trocknen nur 3 Tage lang im Dunkeln liefsen. Von Einflufs ist vielleicht auch noch der Umstand gewesen, dafs die für die früheren Versuche benützten Pflanzen weit stickstoffreicher waren.

Da die in der beschriebenen Weise behandelten Pflanzen einen starken, mit der Bildung von Amiden verbundenen Proteïnverlust erlitten, so war von vornherein zu vermuten, dafs das Gleiche auch bei jungen Grünfutterstoffen eintreten würde, welche man in irgend welchen Gefäfsen (oder in Gruben) zusammenprefst — welche man demnach so behandelt, wie es bei der Einsäuerung von Vegetabilien geschieht. Das Experiment bestätigte diese Vermutung. Ich will zunächst die Resultate eines Versuchs mitteilen, welchen ich mit dem erwähnten Timothee-Gras anstellte. Eine Portion desselben wurde in einen Steintopf fest eingedrückt, auf die zusammengeprefste Masse sodann ein durch Gewichte beschwerter Deckel aufgelegt. Nach 10tägigem Verweilen in einem kühlen Raume wurde die Masse wieder aus dem Topf herausgenommen; ein Teil derselben wurde getrocknet, ein anderer sofort untersucht. Ein aus letzterem dargestellter wässeriger Extrakt gab, nachdem er zuvor durch Versetzen mit Bleiessig gereinigt worden war, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen starken Niederschlag. Dieser Niederschlag lieferte bei der Zerlegung (mittelst Schwefelwasserstoff) eine reichliche Menge von *Asparagin*[1]). Die Identifizierung des letzteren geschah durch eine Krystallwasserbestimmung.

0,5415 g der durch Umkrystallisieren gereinigten und sodann über Schwefelsäure getrockneten Substanz verloren bei 100° 0,0652 g an Gewicht.

Gefunden	Berechnet für $C_4 H_8 N_2 O_3 + H_2O$
H^2O = 12,04 pCt.	12,00 pCt.

1) Die Art und Weise, in welcher man bei der Abscheidung von *Asparagin* und ähnlichen Körpern aus Extrakten mittelst salpetersauren Quecksilberoxyds zu verfahren hat, habe ich in dieser Zeitschrift, Bd. XXXIII, p. 90 genau beschrieben; ich brauche daher hier keine Details anzugeben.

Es wurde ferner auch noch konstatiert, dafs die Krystalle im chemischen Verhalten mit Asparagin übereinstimmten.

Ich wiederholte die Prüfung auf Asparagin bei einer getrockneten Probe des „eingemachten“ Timothee-Grases. 62 g derselben, enthaltend 58,8 g wasserfreie Substanz, wurden mit warmem Wasser extrahiert; der Extrakt lieferte bei der Ausfällung mittelst salpetersauren Quecksilberoxyds ungefähr 0,9 g = 1,5 pCt. Asparagin ($C_4 H_8 N_2 O_3 + H_2O$).

Eine nach dem STUTZER'schen Verfahren ausgeführte Bestimmung ergab für dieses Material einen Proteïnstickstoff-Gehalt von 1,09 pCt. (berechnet auf die Trockensubstanz)[1]), während das gleiche Timothee-Gras ursprünglich 1,82 pCt. Proteïnstickstoff enthalten hatte.

Ein Extrakt aus dem ursprünglichen, nicht „eingemachten“ Grase lieferte, nachdem er zuvor durch Versetzen mit Bleiessig gereinigt worden war, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd nur einen geringen Niederschlag; aus demselben liefs sich keine Spur von Asparagin gewinnen. Die Stickstoffmenge, welche in dem ursprünglichen Gras auf nichtproteïnartige Substanzen fiel, betrug nur 0,16 pCt. (m. vgl. die oben gegebene Zusammenstellung).

Ein ähnliches Resultat lieferte ein Versuch mit einer anderen Grasart, welche gleichfalls dem Felde entnommen worden war, als sie eine Höhe von 35—40 cm über den Boden erreicht hatte. Eine Analyse dieses Grases wurde nicht ausgeführt; es wurde nur konstatiert, dafs ein wässriger Extrakt aus demselben, nachdem er durch Versetzen mit Bleiessig gereinigt worden war, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd nur einen schwachen Niederschlag gab, und dafs bei Zerlegung dieses Niederschlages keine Spur von Asparagin erhalten werden konnte.

Eine Portion dieses Grases wurde in einen Glascylinder fest eingedrückt, die zusammengeprefste Masse sodann mit einer durch Gewichte beschwerten Glasplatte bedeckt. Nach Verlauf von 10 Tagen wurde die Masse wieder aus dem Cylinder herausgenommen,

---

1) *Analytische Belege*: 1. Angewendet 2,1047 g getrocknete Substanz mit 5,16 pCt. Wasser; gefunden 1,05 pCt. N (= 9,85 ccm Barytwasser). 2. Angewendet 2,0014 g getrocknete Substanz mit 5,16 pCt. Wasser; gefunden 1,04 pCt. N. (= 9,15 ccm Barytwasser). Mittel auf wasserfreie Substanz berechnet = 1,09 pCt. N. Titre des Barytwassers wie früher.

zerkleinert und mit warmem Wasser extrahiert. Nachdem der Extrakt mittelst Bleiessig gereinigt worden war, versetzte ich ihn mit salpetersaurem Quecksilberoxyd. Es entstand ein *sehr starker* Niederschlag, welcher nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mittelst Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Die vom Schwefelquecksilber abfiltrierte Flüssigkeit lieferte Asparaginkrystalle; doch betrug die Quantität derselben nur etwa 0,2 g. Es blieb eine dickflüssige Mutterlauge übrig, welche noch andere Amide in beträchtlicher Menge zu enthalten schien. Welcher Art dieselben waren, habe ich nicht näher untersucht.

Diese Versuche beweisen, dafs eine starke, mit der Bildung von Amiden verbundene Zersetzung von Proteïnstoffen auch in jungen Grünfutterstoffen eintritt, welche man in Gefäfse fest eingedrückt hat.

Es ist von Interesse, nach den Ursachen dieser Zersetzung zu fragen. Dafs dieselbe ein Werk niederer Organismen ist, kann man schon deshalb bezweifeln, weil offenbar der fragliche Prozefs sehr bald nach dem Einbringen der frischen Pflanzen ins Dunkle seinen Anfang nimmt.[1]) Auch hat man meines Wissens bis jetzt nicht nachgewiesen, dafs bei der Einwirkung solcher Organismen auf Eiweifsstoffe Asparagin entstehen kann; man weifs im Gegenteil, dafs dieses Amid durch Gärungsvorgänge zerstört wird. Aus den Untersuchungen Borodins und C. O. Müllers geht hervor, dafs es die Lebensvorgänge sind, welche in den verdunkelten Teilen junger Pflanzen die Entstehung von Asparagin verursachen; es ist demnach wohl wahrscheinlich, dafs die Lebensvorgänge in den ins Dunkle gebrachten Pflanzenteilen auch mit einer Zersetzung von Proteïnstoffen verbunden sind.[2]) Andererseits nehmen einige Autoren

1) Wären niedere Organismen das Agens jenes Zersetzungsprozesses, so müfste derselbe doch wohl auch in dem feucht gemachten Wiesenheu eingetreten sein, welches B. Schulze in Fässern und Glasgefäfsen einsäuerte. Letzteres anzunehmen, verbieten aber die von dem Genannten erhaltenen Resultate. Denn derselbe fand, dafs der Gehalt des Heues an Proteïnstoffen (an „Reinproteïn") während der Säuerung in einigen Fällen gar nicht, in anderen nur wenig abgenommen hatte.

2) C. O. Müller bevorzugt allerdings die Annahme, dafs in den verdunkelten Pflanzenteilen das Asparagin auf Kosten von Nitraten und stickstofffreien organischen Stoffen (also nicht auf Kosten von Eiweifs) sich gebildet habe. Doch läfst sich an dieser Annahme nicht in allen Fällen festhalten.

an,[1]) dafs auch nicht normale Stoffwechselvorgänge, wie sie in welkenden und absterbenden Pflanzen eintreten, eine zur Bildung von Amiden führende Eiweifszersetzung zur Folge haben können. Um über das Wesen des in Frage stehenden Prozesses ein endgültiges Urteil fällen zu können, dürften wohl weitere Untersuchungen erforderlich sein.

Auf Grund der im Vorigen mitgeteilten Thatsachen glaube ich nun die Veränderungen, welche die stickstoffhaltigen Bestandteile eingesäuerter Grünfutterstoffe erleiden, in folgender Weise erklären zu können: Nach dem Einbringen der Grünfutterstoffe in die Grube erfolgt in denselben Zerfall von Eiweifsstoffen und gleichzeitige Bildung von Asparagin und ähnlichen Amiden. Welchen Umfang dieser Zersetzungsprozefs erreicht, das wird wohl von der Beschaffenheit der eingebrachten Futterstoffe und insbesondere von dem Vegetationsstadium, in welchem dieselben geschnitten wurden, abhängen; ich glaube durchaus nicht, dafs in allen Fällen die Proteïnzersetzung so stark sein wird, wie in den jungen Pflanzen, mit denen ich experimentierte[2]) Das Asparagin und die verwandten Amide werden später durch die Thätigkeit der Gärungsorganismen zersetzt; dabei bilden sich Ammoniaksalze.[3]) Die niederen Organismen können aber auch auf die Eiweifssubstanzen wirken und aus denselben Amidosäuren (Leucin, Tyrosin etc.) und Ammoniak erzeugen.[4]) Trocknet man das Sauerfutter, so geht infolge der Dissociation der Ammoniaksalze Ammoniak verloren; dieser Vorgang verursacht (nach KELLNERS Versuchen) das in vielen Fällen beobachtete Stickstoffdefizit.[5])

---

1) Z. B. EMMERLING, diese Zeitschrift, Bd. XXXIV, p. 77.

2) In ausgewachsenen Organen lebender Pflanzen fand C. O. MÜLLER (l. c.), nach längerer Verdunkelung derselben, nur ausnahmsweise Asparagin.

3) Nach DESSAIGNES (Compt. rend. Bd. 31, p. 432) wird Asparagin bei der durch Kaseïn eingeleiteten Gärung zuerst in asparaginsaures, dann in bernsteinsaures Ammoniak verwandelt. Nach PIRIA (Gmelin, Handbuch der Chemie, Bd. 5, p. 363) gehen unreine Asparaginlösungen bald in Gärung über; dabei wird alles Asparagin in bernsteinsaures Ammoniak verwandelt.

4) Wie die speziellen Gärungsvorgänge, welche in den eingesäuerten Vegetabilien eintreten, auf Eiweifssubstanzen einwirken, weifs man freilich nicht genau; es ist aber bekannt, dafs durch Fäulnisvorgänge aus Eiweifsstoffen Amidosäuren und Ammoniak entstehen.

5) Es ist denkbar, dafs noch ein anderer Vorgang einen Stickstoffverlust

Wenn man zuvor getrocknete Pflanzen unter Zusatz von Wasser einsäuert, wie es in den Versuchen von B. SCHULZE geschehen ist, so wird eine Bildung von Asparagin auf Kosten der Proteïnstoffe kaum stattfinden; nur durch die Thätigkeit der niederen Organismen werden in diesem Falle die stickstoffhaltigen Bestandteile der eingesäuerten Pflanzen verändert. Aus den von B. SCHULZE erhaltenen Resultaten scheint man aber schliefsen zu müssen, dafs die *Proteïnstoffe* durch die Gärung nur langsam angegriffen werden. Rascher wird letztere ohne Zweifel auf manche stickstofffreie Substanzen sowie auf die *Amide* wirken, welche in den für die Einsäuerung verwendeten Pflanzen ursprünglich schon vorhanden waren.

Sind diese Anschauungen richtig, so müssen die gesäuerten Grünfutterstoffe Ammoniak enthalten, was ja auch durch KELLNER nachgewiesen worden ist; Asparagin und verwandte Amide (Glutamin) dagegen wird man in denselben nicht vorfinden. Dieser Annahme entspricht das Resultat, welches wir bei Untersuchung einer von der Domäne *Strickhof* bei *Zürich* stammenden Probe von eingesäuertem Gras erhielten. Diese Probe war bei Eröffnung der Grube im Frühjahr 1884 einem gut durchgemischten gröfseren Quantum des Sauerfutters entnommen, dann getrocknet worden. Für den Gehalt an Gesamtstickstoff und für die Verteilung desselben auf Proteïnstoffe und nicht proteïnartige Verbindungen wurden folgende, auf die Trockensubstanz bezogene Zahlen erhalten[1]);

Gesamtstickstoff	2,05 pCt.
Stickstoff in Proteïnstoffen	1,36 „
„ in nicht proteïnartigen Substanzen	0,69 „

Es fielen also ungefähr 34 pCt. des Gesamtstickstoffes auf nichtproteïnartige Verbindungen.[2]) Eine Portion dieses gesäuerten Grases wurde nun mit warmem Wasser extrahiert, der Extrakt

bedingt. Wenn nämlich die eingesäuerten Futterstoffe Nitrate enthalten und wenn diese durch Gärungsvorgänge zu Nitriten reduziert werden, so kann durch Einwirkung der letzteren auf Amide gasförmiger Stickstoff entstehen.

1) Die bei Untersuchung dieses eingesäuerten Grases erhaltenen Resultate sind früher schon in den Alpwirtschaftl. Monatsblättern, Jahrg. 1884, publiziert worden.

2) Da beim Trocknen des gesäuerten Grases wahrscheinlich Ammoniak sich verflüchtigt hat, so ist vermutlich die in Form nicht proteïnartiger Substanzen vorhandene Stickstoffmenge ursprünglich noch gröfser gewesen.

mittelst Bleiessig gereinigt und dann mit salpetersaurem Quecksilberoxyd versetzt. Es entstand ein keineswegs starker Niederschlag, welcher sich *langsam* ausschied (während das genannte Reagens in asparagin- oder glutaminhaltigen Flüssigkeiten sofort eine Fällung hervorbringt). Der Niederschlag wurde nach dem Abfiltrieren und Auswaschen in Wasser aufgerührt und mittelst Schwefelwasserstoff zerlegt, die vom Schwefelquecksilber abfiltrierte Flüssigkeit in bekannter Weise behandelt. Diese Flüssigkeit lieferte keine Spur von Asparagin-Krystallen; dagegen gab sie mit ammoniakalischer Silbersolution einen in Ammoniak unlöslichen Niederschlag, was auf das Vorhandensein von Xanthinkörpern hindeutet. Das Filtrat vom Quecksilberniederschlag gab mit MILLONschem Reagens starke Tyrosin-Reaktion; auch schied sich aus diesem Filtrat nach und nach noch ein Niederschlag aus — was bei tyrosinhaltigen Flüssigkeiten in der Regel stattfindet.

Nach den im Vorigen geäufserten Anschauungen würde also bei der Einsäuerung von Grünfutterstoffen ein Verlust an stickstoffhaltigen Nährstoffen durch zwei Ursachen bedingt sein: *erstens* durch die nach dem Einbringen der Grünfutterstoffe in die Grube erfolgende Bildung von Asparagin und ähnlichen Amiden auf Kosten von Eiweifsstoffen, welche mit der Fortdauer der Stoffwechselvorgänge in den grünen Pflanzenteilen zusammenhängt; *zweitens* durch die später beginnende Thätigkeit der Gärungsorganismen. Ob die eine oder die andere dieser Ursachen von stärkerer Wirkung ist, wird von der Beschaffenheit der eingesäuerten Vegetabilien (von dem Vegetationsstadium, in welchem dieselben geschnitten wurden u. s. w.), vielleicht auch von manchen äufseren Umständan abhängen. Vermuten darf man, dafs der Verlust an stickstoffhaltigen Nährstoffen nur dann sehr hoch steigt, wenn die erstere jener beiden Ursachen in bedeutendem Mafse mitwirkt.

Inwiefern bei der sog. *süfsen Ensilage* nach JOHNSONS Methode, d. h. bei dem Zusammenpressen der Grünfutterstoffe in grofsen Haufen über der Erde mittelst Ketten etc., die Zersetzung der stickstoffhaltigen Stoffe einen anderen Verlauf nimmt, mufs erst durch weitere Untersuchungen entschieden werden.[1]) Es wird

1) Nach den bis jetzt vorliegenden Angaben sollen die Verluste an stickstoffhaltigen Nährstoffen hei der süfsen Ensilage weit geringer sein, als bei der Einsäuerung in Gruben.

angegeben, dafs diese Methode ein gutes Resultat insbesondere dann liefert, wenn die Futterstoffe sich in den Haufen bis auf eine relativ hohe Temperatur (60° C. oder noch darüber) erhitzen;[1] durch diese Erhitzung sollen die in den Haufen vorhandenen niederen Organismen gröfstenteils unwirksam gemacht und das Eintreten der zur Bildung von Säuren führenden Gärungsvorgänge mehr oder weniger verhütet werden. Es liegt nun auf der Hand, dafs eine so beträchtliche Temperatursteigerung auch alle übrigen in den zusammengeprefsten Futterstoffen stattfindenden Umsetzungen bedeutend beeinflussen kann.

Nachschrift. Nachdem die vorstehende Abhandlung schon zum Druck befördert ist, teilt die „Deutsche landwirtsch. Presse" (No. 42, 1888) Analysen A. Morgens mit, aus denen sich ergiebt, dafs Grünfutterstoffe auch bei der Ensilage nach Johnsons Verfahren einen starken Verlust sowohl an Eiweifsstoffen, wie an anderen Nährstoffen erleiden können. Im Ensilage-Futter (aus Wiesengras und Incarnatklee gewonnen) wurde weniger Proteïnstickstoff, mehr Nichtproteïnstickstoff gefunden, als in den ursprünglichen Futterstoffen. In Betreff der Details vgl. m. die Originalabhandlung.

---

1) M. vgl. eine Abhandlung von K. Graf zur Lippe über diesen Gegenstand in der deutschen Allgemeinen Zeitung für Landwirtschaft, 1888, No. 12.

Bestimmung des Senfölgehaltes in Cruciferen-Samen.

Von
O. FÖRSTER in Dahme.

Bei Gelegenheit von Versuchen, welche gegenwärtig an hiesiger Versuchs-Station zur Entscheidung der Frage angestellt werden, ob und in welchem Grade der Senfölgehalt von Cruciferen-Sämereien und der daraus hergestellten Ölkuchen nachteilig auf die Gesundheit der damit gefütterten Tiere einwirkt, und zum Zwecke der Feststellung des Senfölgehaltes in den hierzu verwendeten Futtermitteln, sowie in einer Reihe anderer Cruciferensamen wurde eine Methode gesucht, welche eine möglichst genaue Bestimmung wenigstens desjenigen Teiles des Senföles gestattet, welcher der bei seiner Entstehung aus myronsaurem Kalium unvermeidlichen Zersetzung entgeht. Dafs diese Zersetzung bei geeigneter Behandlung des Untersuchungsmaterials keine grofse Ausdehnung annehmen kann, dafür spricht die gute Übereinstimmung der später zu veröffentlichenden Resultate, welche nach der eben zu beschreibenden Methode erzielt wurden. Von den bisher vorgeschlagenen Methoden sei in Kürze folgendes erwähnt.

Die Bestimmung des myronsauren Kaliums durch Extraktion mit verdünntem Alkohol [1]) giebt sehr abweichende Resultate. Die Bestimmung des Thiosinnamins, welches durch Vereinigung des mit Wasserdampf ausgetriebenen Senföles mit Ammoniak entsteht, durch direkte Wägung [2]) ergiebt zu niedrige Resultate, da das Thiosinnamin

1) Zeitschr. f. anal. Chem. 1882, p. 389 und J. König, menschl. Nahrungsmittel II, p. 465.

2) A. Hill Hassall, food, its adulteration an the methods of their detection. London, 1876.

beim Trocknen stetig an Gewicht verliert. Die Ermittelung der durch Oxydation des Senföles mit übermangansaurem Kalium entstehenden Schwefelsäuremenge [1]) liefert stets etwas zu niedrige und nicht genügend übereinstimmende Resultate.

Die kürzlich von E. Dietrich [2]) vorgeschlagene Methode zur Bestimmung des Senföles in Senfpapier, welche darin besteht, dafs das mit Wasserdampf abdestillierte Senföl durch Ammoniak in Thiosinamin übergeführt und das durch Zersetzung desselben mit salpetersaurem Silber entstehende Schwefelsilber gewogen wird, ergiebt selbst bei Anwendung reinen Senföles zu niedrige und wenig übereinstimmende Resultate, ist aber für die Ermittelung des Senfölgehaltes in Pflanzenteilen deshalb nicht zulässig, weil bei der Destillation mit Wasserdampf Körper übergehen, welche eine Fällung metallischen Silbers aus der Silberlösung veranlassen können

Da Quecksilberverbindungen mit Thiosinnamin resp. Senföl in ammoniakalischer Lösung sich in ähnlicher Weise umsetzen wie Silbersalze, das gebildete Schwefelquecksilber sehr widerstandsfähig ist und die Gefahr einer Reduktion hier ausgeschlossen ist, so stellte ich eine Reihe von Versuchen über die Brauchbarkeit von Quecksilberverbindungen zur Bestimmung des Schwefels im Senföl an; ich wendete Quecksilberchlorid, salpetersaures Quecksilberoxyd, Quecksilbercyanid und Quecksilberoxyd an und fand, dafs letzteres in frisch gefälltem Zustande sich am besten eignet. Zur Untersuchung gelangte nicht Senföl selbst, sondern Thiosinnamin, welches aus rektifiziertem künstlichem Senföl (Siedepunkt 148—148,4°) hergestellt war, da ein genaues Abwägen kleiner Mengen von Senföl wegen seiner Flüchtigkeit Schwierigkeiten bietet, auch bei dem Erwärmen desselben mit Quecksilberoxyd in frisch bereiteter ammoniakalischer Lösung etwas davon verloren gehen kann, da ferner das aus Pflanzenteilen gewonnene Senföl behufs seiner Bestimmung nach dieser Methode zunächst in Thiosinnamin übergeführt wird. Zu diesem Zwecke wurde eine alkoholische Lösung von Senföl mit trockenem Ammoniakgas gesättigt, auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand bei 100—105° getrocknet. Hiervon wurde eine abgewogene Menge in soviel Wasser gelöst, dafs 100 ccm der

1) L. V. XXVIII, p. 179.

2) Helfenberger, Annalen 1886, und Chem. Centralbl. XVIII, p. 1061.

Lösung etwa 1 g Thiosinnamin entsprachen. Von dieser Lösung wurden zur Bestimmung des Schwefels 25 ccm zum Sieden erhitzt, etwa 0,8 g frischgefälltes Quecksilberoxyd hinzugesetzt und die Flüssigkeit noch einige Zeit im Sieden erhalten, wobei das Stofsen durch fortwährendes Umrühren mit einem Glasstabe vermieden wurde. Es bildet sich hierbei Sinnamin und Schwefelquecksilber:

$$HgO + CS \left\{ \begin{matrix} NH_2 \\ NH\,C_3\,H_5 \end{matrix} \right. = HgS + CN.NH.C_3H_5 + H_2O,$$

Das Quecksilberoxyd wurde in der Weise hergestellt, dafs 25 ccm einer vierprozentigen Quecksilberchloridlösung mit überschüssiger Kalilauge versetzt und bis zum Kochen erhitzt wurden, und gelangte zusammen mit der Fällungsflüssigkeit zur Verwendung. Das so erhaltene grofsflockige Quecksilberoxyd liefert ein ebenfalls grofsflockiges Schwefelquecksilber, welches sich in der Flüssigkeit schnell absetzt. Bevor die Flüssigkeit vollständig erkaltet war, wurden behufs Lösung des überschüssigen Quecksilberoxydes 25 ccm einer vierprocentigen Cyankaliumlösung hinzugesetzt und die Flüssigkeit einige Minuten mit dem Glasstabe umgerührt. Der Niederschlag von Schwefelquecksilber wurde auf gewogenen Filtern gesammelt, mit heifsem Wasser ausgewaschen und bei 100—110° getrocknet und gewogen. Durch Multiplikation des Gewichtes des Schwefelquecksilbers mit 0,138 erhält man das Gewicht des darin enthaltenen Schwefels. Es gelangten drei verschiedene Präparate zur Untersuchung, welche mit I, II und III bezeichnet sein mögen.

Präparat I.

Es wurden angewendet 0,25 g Thiosinnamin = 0,21336 g Senföl und gefunden:

1. und 2. 0,4890 g HgS = 0,0674698 g Schwefel = 26,99 pCt. Schwefel = 97,83 pCt. Thiosinnamin.

3. 0,4895 g HgS = 0,0675388 g Schwefel = 27,02 pCt. Schwefel = 97,93 pCt. Thiosinnamin.

Da die gefundene Schwefelmenge erheblich hinter der von der Theorie verlangten Menge 27,59 pCt. zurückblieb, so wurde nach der Kjeldahlschen Methode auch der Stickstoff bestimmt in der Annahme, dafs bei einer Übereinstimmung des Stickstoffgehalts mit dem Schwefelgehalt die fehlenden Prozente stickstoff- und schwefelfreien Verunreinigungen des Thiosinnamins zuzuschreiben seien.

Angewendet wurden 0,5 g Thiosinnamin = 0,4267 g Senföl, gefunden nach zwei Bestimmungen mit übereinstimmenden Resultaten:

0,117963 g N = 23,59 pCt. N = 97,74 pCt. Thiosinnamin.

Präparat II.

Angewendet zur Schwefelbestimmung 0,25 g Thiosinnamin = 0,21336 g Senföl, zur Stickstoffbestimmung 0,5 g Thiosinnamin = 0,4267 g Senföl. Gefunden:

1. 0,4889 g HgS = 0,06745598 g Schwefel = 26,98 pCt. Schwefel = 97,81 pCt. Thiosinnamin.

2. 0,4885 g HgS = 0,0674008 g Schwefel = 26,96 pCt. Schwefel = 97,73 pCt. Thiosinnamin.

3. 0,11717925 g N = 23,44 pCt. N = 97,09 pCt. Thiosinnamin.

4. 0,1175189 g N = 23,50 pCt. N = 97,39 pCt. Thiosinnamin.

Präparat III.

Angewendet zur Schwefelbestimmung 0,252375 g Thiosinnamin = 0,215389 g Senföl, zur Stickstoffbestimmung 0,50475 g Thiosinnammin = 0,43078 g Senföl. Gefunden:

1. 0,5018 g HgS = 0,06924838 g Schwefel = 27,44 pCt. Schwefel = 99,46 pCt. Thiosinnamin.

2. 0,5020 g HgS = 0,069276 g Schwefel = 27,45 pCt. Schwefel = 99,51 pCt. Thiosinnamin.

3. 0,1214325 g N = 24,06 pCt. N. = 99,67 pCt. Thiosinnamin.

4. 0,12108555 g N = 23,99 pCt. N. = 99,38 pCt. Thiosinnamin.

In der auf Seite 213 folgenden Tabelle sind die Mittelwerte der gefundenen Zahlen und die daraus berechneten Werte zusammengestellt.

Zur Bestimmung des Senfölgehaltes in Cruciferen-Samen resp. den daraus hergestellten Ölkuchen wurden 25 g der gepulverten Substanz in einem Glaskolben mit Wasser zu einem dünnen Brei verrührt und nach Verlauf einer halben Stunde Wasserdampf hineingeleitet, welcher mit dem Senföl sich in einem luftdicht anschliefsenden abwärts geneigten Kühler verdichtete, dessen senkrecht herabgebogene Spitze in einen etwa 250 ccm fassenden Kolben mit 50 ccm mit Ammoniak gesättigten Alkohols tauchte, so dafs die Spitze des Kühlers einige Millimeter unter der Flüssigkeitsoberfläche sich befand. Nachdem soviel Wasser überdestilliert war, dafs die Flüssigkeitsmenge in der Vorlage etwa 200 ccm betrug, wurde die das gebildete Thiosinnamin enthaltende Flüssigkeit nach

Bezeichnung der Präparate	In Prozenten des Thiosinnamins							
	Schwefel			Stickstoff			Thiosinnamin	
	gefunden	berechnet aus N.	Theorie	gefunden	berechnet aus S.	Theorie	berechnet aus S.	berechnet aus N.
I.	27,00	26,92	27,59	23,59	23,63	24,14	97,86	97,74
II.	26,97	26,82	„	23,47	23,60	„	97,77	97,23
III.	27,45	27,46	„	24,03	24,02	„	99,49	99,53
	Auf Senföl umgerechnet							
	Schwefel			Stickstoff				
	aus S.	aus N.	Theorie	aus N.	aus S.	Theorie		
I.	31,63	31,59	32,32	13,82	13,84	14,14		
II.	31,61	31,43	„	13,75	13,83	„		
III.	32,16	32,17	„	14,07	14,07	„		

etwa zwölfstündigem Stehen im verschlossenen Kolben in einem Becherglase zum Sieden erhitzt, eine zur Bindung des Schwefels mehr als ausreichende Menge in der oben beschriebenen Weise bereiteten Quecksilberoxydes hinzugesetzt und noch einige Minuten unter Umrühren im Kochen erhalten. Vor dem völligen Erkalten wurde eine zur Lösung des überschüssigen Quecksilberoxydes und des durch Einwirkung des Ammoniaks gebildeten Oxydimercuriammoniumhydroxydes ausreichende Menge Cyankaliumlösung hinzugesetzt und bis zur völligen Befreiung des Schwefelquecksilbers von anderen Niederschlägen umgerührt. Das Gewicht des auf gewogenen Filtern gesammelten, mit heifsem Wasser ausgewaschenen, getrockneten und gewogenen Niederschlages von Schwefelquecksilber wird mit 0,4266 multipliziert, um das Gewicht des zur Zersetzung gelangten Senföls zu ermitteln. Die Resultate der in einer Reihe von Cruciferen-Sämereien nach dieser Methode gemachten Senfölbestimmungen werden, wie schon oben bemerkt, an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Zum Schlufs mag noch eine kurze Zusammenstellung der Zersetzungen gestattet sein, welche das Senföl bei seiner Entstehung aus myronsaurem Kalium durch Einflufs des Wassers erleidet, und

welche kleine Verluste bei dieser Art der Bestimmung des Senföles bedingen: 1. es bilden sich wohl stets bei dem Zerfall des myronsauren Kaliums in Gegenwart von Myrosin und Wasser neben Senföl auch kleine Mengen von Crotonitril unter Abscheidung von Schwefel, welcher in dem Destillationsgefäſse zurückbleibt. Der Umfang, den diese Zersetzung unter den gegebenen Verhältnissen annehmen kann, lieſse sich durch Behandlung von reinem myronsaurem Kalium mit Myrosin oder myrosinhaltigen senfölfreien Pflanzenteilen z. B. mit Samen von weiſsem Senf und Bestimmung der unzersetzt überdestillierenden Senfölmenge feststellen. 2. Es kann sich ferner Sinapolin (Diallylharnstoff), Kohlensäure und Schwefelwasserstoff bilden:

$$2\,C_3.H_5\,CNS + 3\,H_2O = CO(NHC_3\,H_5)_2 + CO_2 + 2\,H_2\,S$$

oder es kann auch neben Kohlensäure und Schwefelwasserstoff Diallylthioharnstoff entstehen:

$$2\,C_3\,H_5.CNS + 2\,H_2\,O = CS\,(NHC_3\,H_5)_2 + CO_2 + H_2\,S.$$

Der in beiden Fällen auftretende Schwefelwasserstoff, der sich übrigens in einigen Fällen bei Beginn der Destillation von senfölhaltigem Material mit Wasser deutlich nachweisen lieſs, bildet mit Senföl entweder Allylamin und Schwefelkohlenstoff:

$$C_3\,H_5.CNS + H_2\,S = C_3\,H_5\,NH_2 + CS_2$$

oder Diallylthioharnstoff und Schwefelkohlenstoff:

$$2\,C_3\,H_5.CNS + H_2\,S = CS\,(NHC_3\,H_5)_2 + CS_2.$$

Der Schwefel des Schwefelkohlenstoffes geht indes bei der Schwefelbestimmung nicht verloren, da letzterer mit alkoholischem Ammoniak sulfocarbaminsaures Ammonium bildet, welches seinen Schwefel beim Erwärmen mit Quecksilberoxyd und Kalilauge an das Quecksilber abgiebt.

Über Galaktose aus Pflaumengummi.

Von

Dr. R. W. BAUER.

Im Jahre 1885 gesammeltes Pflaumengummi, lufttrocken gewogen 50 g, wurde mit nur 200 ccm einer fünfprozentigen Schwefelsäure gekocht. Nach vierstündiger Einwirkung wurde filtriert, mit kohlensaurem Kalk abgesättigt, zur Sirupskonsistenz eingedampft und der Sirup mit absolutem Alkohol extrahiert.

Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurden in den Sirup Krystalle von Arabinose, Dextrose nebst Galaktose eingerührt, worauf nach längerer Zeit Krystallisation eintrat. Auf porösem Thon von der Mutterlauge befreit und fast weifs erhalten, liefs sich die Krystallmenge mit Hilfe von siedendem Alkohol auflösen und neben konzentrierter Schwefelsäure im luftverdünnten Raume stehend bis zu konstantem Gewicht eintrocknen. Unter dem Polarisations-Mikroskop betrachtet erwies der Zucker sich auffallend ähnlich der aus Pfirsichgummi (Landw. Versuchs-Stationen S. 33) gewonnenen Zuckerart. Dafs hier Galaktose vorlag, bestätigte die Bestimmung des molekularen Drehungsvermögens.

0,844 g, die gesamte Ausbeute, wurde unter Erwärmen zu einer weingelben Lösung von 15,1935 g und 15 ccm gebracht, deren spezifisches Gewicht bei $+ 12^0$ C. $\frac{12,671}{12,419} = 1,0203$ betrug.

Nach einer Stunde wurde im Halbschattenapparate mit Quarzkeilkompensation polarisiert. Abgelesen wurde wiederholt $+ 25,6^0$, woraus sich

$$(\alpha)_D = \frac{25,6 \,.\, 0,346 \,.\, 15}{0,844 \,.\, 2} = + 78,71^0, \text{ ferner}$$

$$(\alpha)_D = \frac{25{,}6 \, . \, 0{,}3457}{\frac{0{,}844}{15{,}1935} \cdot 1{,}0203 \, . \, 2} = + \, 78{,}07^0$$

berechnen läfst.

Die Temperatur des Laboratoriums war + 12° C, die Lösung befand sich im 200 mm-Rohr. Die Drehung blieb auch am folgenden Tage konstant.

Hiermit dürfte das Vorhandensein des Galaktinkohlehydrates auch im Gummiflufs des Pflaumenbaumes nachgewiesen sein, während in demjenigen des Kirschbaumes bis jetzt nur Arabin gefunden wurde (Sachsse).

Memel, im Juni 1888.

Über die Entstehung der Salpetersäure und salpetrigen Säure in der Natur durch Verdampfung von Wasser, durch alkalische Substanzen und durch den Boden an und für sich.[1])

Von

Dr. ANTON BAUMANN,

Privatdocenten an der Universität *München*.

(II. Mitteilung a. d. chem. Laboratorium d. Kgl. forstl. Versuchsanstalt.)

Die Beobachtung von Schönbein, dafs bei Verdunstung des Wassers und bei der Verbrennung organischer wie unorganischer Körper salpeterige Säure (und Ammoniak) auftritt, ist seiner Zeit für eine Entdeckung von weitgehender Bedeutung angesehen worden. Denn der verdienstvolle Beobachter knüpfte an seine Versuche die Theorie, der freie Stickstoff der Atmosphäre vermöge durch diese überall in der Natur stattfindenden Prozesse in eine chemische Verbindung (Ammoniumnitrit) übergeführt zu werden. Hiermit wäre der Luftstickstoff aber alsbald befähigt, in den Kreislauf des organischen Lebens einzutreten, und das auf so einfache Weise zu stande gekommene Ammoniumnitrit könnte sofort oder doch nach der leicht möglichen Oxydation zu Nitrat den Pflanzen den unentbehrlichen Stickstoff in assimilierbarer Form anbieten zur Bildung der Eiweifskörper und des Protoplasma. Da auch alles tierische Leben nur durch das pflanzliche ermöglicht wird, so hätte man in letzter Linie die Verdunstung des Wassers auf

---

1) Der gröfste Teil der vorliegenden Versuche wurde bereits im Winter 1886/87 ausgeführt. Deshalb sind die neueren Arbeiten von Frank und Plath erst gegen den Schlufs zur Besprechung gelangt.

der grünen Pflanze selbst und im Boden als einen der wichtigsten Vorgänge für die Ernährung der ganzen Organismenwelt zu betrachten.

Neben dem wissenschaftlichen Interesse erregten jene Beobachtungen und Theorien Schönbeins auch praktische Hoffnungen. Es schien möglich, zwei in überreichem Mafse uns zur Verfügung stehende Körper, das Wasser und die Luft, in einen festen Körper, ein Salz, zu verwandeln, das die mannigfaltigste Anwendung in Wissenschaft, Industrie und Landwirtschaft finden konnte. Wie bekannt, gelang es leider nicht, irgend gröfsere Mengen des wichtigen Körpers aus dem Wasser und dem Stickstoff der Luft zu gewinnen. Bei allen Versuchen, die man auch später anstellte, war es kaum möglich, eine so grofse Quantität hervorzubringen, dafs man dieselbe mittelst analytischer Methoden genau feststellen konnte.

Bald fehlte es denn auch nicht an Stimmen, welche die Schönbeinschen Versuche und Beobachtungen als nicht hinreichend exakt und die darauf gestützte Theorie überhaupt als unrichtig bezeichneten. Läfst man nämlich das Wasser in einem Luftstrom verdunsten, der zuvor von Ammoniak und Nitriten gereinigt wurde, so stellt sich nach Bohlig[1]) und Carius[2]) kein Ammoniumnitrit mehr ein.

Es mufs also, so kann man folgern, dieser Körper, falls er bei der Wasserverdunstung betroffen wird, in der Luft *bereits vorhanden* gewesen sein und dem verdunstenden Wasser nur sich zugemischt haben. Auch wäre es möglich, dafs das in der Luft (oder im Wasser) befindliche Ammoniak sich bei der Verdunstung zu salpetriger Säure oxydiert hat, zumal bei Verdunstung von Wasser das Auftreten von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd beobachtet wurde[3]) und Ammoniak nachgewiesenermafsen durch diese Körper leicht in salpetrige Säure übergeführt wird. In beiden Fällen fände keine *Neubildung* von Stickstoffverbindungen auf Kosten des atmosphärischen Stickstoffs statt, und es würde ohne Zweifel hierdurch die Bedeutung der Schönbeinschen Beobachtungen

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. *125*. S. 21.

2) Annal. d. Chem. u. Pharm. *174*. S. 31.

3) Nach v. Gorup, Annal. d. Chem. u. Pharm. *161*. S. 232. und Belluci, Ber. d. D. chem. Ges. *8*. S. 905.

wesentlich vermindert. Allein diese entgegengesetzten Meinungen können nur dann als erwiesen betrachtet werden wenn die *Versuchsanstellung* selbst alle von Schönbein beobachteten Erscheinungen *vollkommen aufklärt.* Wurde dieselbe jedoch unter wesentlich anderen Umständen vorgenommen, als unter welchen Schönbein das Auftreten des Ammoniaknitrits konstatiert hat, so kann ihr vollkommene Beweiskraft gegen Schönbein nicht zugesprochen werden.

Die Versuche von Bohlig und Carius *mit gereinigter Luft* sind von diesem Einwand nicht frei. Denn sie verdunsteten, wie bereits angedeutet, das Wasser in einem *Luftstrom* und bei verhältnismäfsig niederer Temperatur, Schönbein aber dadurch, dafs er das Wasser auf eine erhitzte Fläche auftropfen liefs. Somit ist Schönbein durch die Versuche von Carius (und Bohlig) in seinen *eigenen Versuchen* nicht widerlegt worden. Gewifs entsprechen die Versuche Schönbeins nicht der streng exakten Methode, weil eine eventuelle Verunreinigung des Wassers seitens der Luft möglich war; aber „es ist doch schwer, sich vorzustellen,“ sagt Liebig gegenüber Bohligs Versuchen, „dafs in den Versuchen von Schönbein alles Ammoniumnitrit aus der Luft kondensiert worden sei.“[1]) Denn Nitrite und Nitrate sind in der Luft nur in äufserst geringer Menge vorhanden. Man kann durch eine kleine Menge Wassers einen ganzen Tag Luft hindurchleiten und findet dann doch nur Spuren salpetriger Säure darin, manchmal selbst diese nicht. In Schönbeins Fundamentalversuchen wird aber unter Umständen eine so grofse Menge davon angetroffen, dafs in angesäuerter Jodkaliumstärke eine *sofortige und tiefblaue* Färbung auftritt.

Für die chemische Bindung des Luftstickstoffes bei der Verdunstung spricht überdies die Beobachtung von Zabelin, nach welcher bei raschem Verdampfen von Wasser mit der Luftpumpe und gleichzeitiger Anwendung von Filtrierpapier, Papierschnitzeln etc. Ammoniak und salpetrige Säure sich bilden sollen. Zabelin hat durch gewisse Kontrollversuche sich von der Abwesenheit dieser Körper vor dem Versuche überzeugt; er ist gleichfalls in seinen eigenen Angaben nicht direkt widerlegt worden.

Ferner fanden die Ansichten von Schönbein in neuerer Zeit

---

1) Annal. Chem. u. Pharm. *125.* S. 39.

Vertretung durch Scheuer-Kestner[1]), sowie durch Freda[2]). Letzterer hat einen Apparat konstruiert, mit Hilfe dessen das Auftreten der salpetrigen Säure bei der Wasserverdunstung vorwurfsfrei nachweisbar sein soll. Direkt gegen Carius' Beobachtungen spricht eine neuere Angabe von Kappel[3]), nach welcher der Luftstickstoff durch Ozon im status nascens in Salpetersäure und salpetrige Säure verwandelt werden könne. Auch soll hierdurch das Wasser teilweise zu Wasserstoffsuperoxyd oxydiert werden. Falls sich dies bestätigt, ist die Bildung des Ammoniumnitrits auf Kosten des Stickstoffs der Luft bei der Wasserverdunstung leicht denkbar, da ja Ozon bei der Verdunstung von Wasser entsteht.

Hiernach ist es dem heutigen Stand der Kenntnis gemäfs nicht gerechtfertigt, wenn man schlechthin die Möglichkeit der Bildung von salpetriger Säure aus dem Stickstoff der Luft bei der Wasserverdunstung in Abrede stellt, Schönbeins Beobachtungen, sowie die Versuche anderer für fehlerhaft und für widerlegt betrachtet, wie dies wohl von mancher Seite geschehen ist. Andererseits ist aber auch die entgegengesetzte Meinung nicht durch zuverlässige Beweise gestützt, dafs die Bildung von Ammoniumnitrit bei der Wasserverdunstung ein thatsächlicher Vorgang in der Natur ist, welcher sich etwa durch Zusammentritt von 1 Molekül Stickstoff mit 2 Mol. Wasser vollziehe (nach der Gleichung $N_2 + 2H_2O = NH_4NO_2$). Diese letzte Meinung findet man noch in neueren Lehrbüchern vertreten.

Vielmehr lehrt das vorhandene Beobachtungsmaterial nur, dafs die Frage nach der Bildung der salpetrigen Säure (oder des Ammoniumnitrits) bei der Wasserverdunstung noch als eine *offene* zu betrachten ist, dafs den Versuchen Schönbeins zwar andere entgegengestellt wurden, welche jenen Vorgang in der Natur in Frage stellen, *dafs aber diese zu einer vollkommen befriedigenden Erklärung der* Schönbein*schen Beobachtungen nicht ausreichen.*

Um über die zahlreichen sich widersprechenden Angaben

1) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 1883. S. 1213. Bull. de soc. chim. *39*. S. 289, gegenüber den Angaben von Warington Chem. Ns. *48*. 141. 142.

2) Berichte d. d. chem. Ges. 1878. S. 1385.

3) Arch. Pharm. (3) 24. S. 877 und Ber. d. d. chem. Ges. 1886. Ref. S. 818.

Klarheit zu gewinnen, erscheint es dringend notwendig, die Art und Weise der Versuchsanstellung sowie die Beobachtungen hier zu verzeichnen, welche Schönbein zur Aufstellung der viel umstrittenen Theorie veranlafsten.

Im Anschlufs hieran sollen einige auffallende Beobachtungen mitgeteilt werden, welche noch entschiedener, als Schönbeins Versuche, für die Bildung der salpetrigen Säure aus atmosphärischem Stickstoff und Sauerstoff sprechen. Diese Beobachtungen, mit deren Hilfe es leicht schien, die Richtigkeit von Schönbeins Ansichten zu beweisen, gaben die Veranlassung zu vorliegender Arbeit.

I. SCHÖNBEINS Fundamentalversuch.[1]

„Man erhitze einen offenen Platintiegel gerade so stark, dafs ein auf den Boden desselben gefallener Wassertropfen sofort aufdampft, ohne noch das Leidenfrostsche Phänomen zu zeigen, lasse nun tropfenweise reines Wasser in den Tiegel fallen, so nämlich, dafs immer die vollständige Verdampfung der Flüssigkeit abgewartet wird, bevor man einen neuen Tropfen in das erhitzte Gefäfs einführt. Hält man nun über den unter diesen Umständen gebildeten Dampf die Mündung einer kalten Flasche so lange, bis darin sich einige Gramm Wassers gesammelt haben, so wird man finden, dafs diese Flüssigkeit, mit einigen Tropfen verdünnter SO_3 angesäuert, jodkaliumhaltigen Kleister zu bläuen vermag. Ich (Schönbein) darf jedoch hier nicht unbemerkt lassen, dafs unter *anscheinend vollkommen gleichen Umständen nicht immer ganz gleiche Ergebnisse erhalten werden. Bei einem Versuche wird das aus dem Dampfe entstandene Wasser so sein, dafs es unter Mithülfe verdünnter Schwefelsäure den Jodkaliumkleister sofort tief bläut,* bei einem zweiten Versuch kann man ein Wasser erhalten, welches die besagte Reaktion zwar auch hervorbringt, aber in einem *schwächeren* Grade, und *es tritt bisweilen auch der Fall ein, dafs das Wasser eine kaum*

---

1) Mit den eigenen Worten Schönbeins angeführt. Annal. d. Chem. u. Pharm. 124. S. 4.

merkliche Wirkung auf das Reagens hervorbringt. Wodurch diese Ungleichheit der Ergebnisse herbeigeführt wird, *weiſs ich* (Schönbein) *zwar noch nicht anzugeben,*[1]) wahrscheinlich ist aber, daſs sie mit den Temperaturverschiedenheiten des Gefäſses zusammenhängt, in welchem der Dampf erzeugt wird ... Hat man es getroffen, ein Wasser zu erhalten, welches den angesäuerten Jodkaliumkleister sofort tief zu bläuen vermag, so entbindet dasselbe, in einem kleinen Gefäſs mit Kalihydrat zusammengebracht, so viel Ammoniak, daſs dadurch befeuchtetes Curcumapapier noch deutlich gebläut wird, und um ein mit Salzsäure benetztes Glasstäbchen wahrnehmbare Nebel gebildet werden.“ (Hieraus ist die Anwesenheit von Ammoniak und salpetriger Säure zu schlieſsen.)

Der Versuch kann auch dahin abgeändert werden, daſs man ein mit Wasser befeuchtetes Ozonpapier „kaum eine Minute lang“ über den auf die beschriebene Weise erzeugten Dampf hält. Der Streifen Papier enthält dann schon soviel Nitrit, um beim Benetzen mit verdünnter Schwefelsäure sich erheblich zu bläuen. Oder man hält Filtrierpapier in den Dampf und übergieſst es dann mit angesäuertem Jodkaliumkleister.

Zur *Darstellung gröſserer Mengen solchen nitrithaltigen Wassers* bediente sich Schönbein einer groſsen kupfernen Blase, in welcher dieselben Versuchsbedingungen, wie oben beschrieben, erfüllt wurden. Man kann mit Hilfe dieser Blase die Flüssigkeit in kurzer Zeit maſsweise erhalten. Aber auch hier zeigte es sich, daſs „das eine Mal dieses Wasser so reich an Nitrit war, daſs z. B. ein Raumteil mit 500 Raumteilen reinen Wassers vermischt zugefügten Jodkaliumkleister noch bis zur Grenze der Undurchsichtigkeit tief bläute. Ein andermal enthält das destillierte Wasser eben nur noch nachweisbare Spuren des Nitrits, ja es tritt bisweilen sogar der Fall ein, daſs selbst diese fehlen.“

In Schönbeins *gelungenen* Versuchen wurde die Säure mittelst empfindlicher Reagentien in kondensiertem Wasser deutlich nachgewiesen. Hiermit ist aber selbstverständlich noch lange nicht

---

1) Dieser Umstand klärte sich bis heute nicht auf.

der sichere Beweis erbracht, dafs sich das Salz *Ammoniumnitrit* durch Zusammentritt von Stickstoff und Wasser bilde. Um hierfür die Begründung zu liefern, wäre es vor allem nötig gewesen, eine *quantitative* Bestimmung des Ammoniaks und der salpetrigen Säure vorzunehmen und die der Formel des Ammoniumnitrits entsprechenden stöchiometrischen Verhältnisse festzustellen.

Ja die Beobachtungen von ZABELIN scheinen einer derartigen Annahme sogar ungünstig zu sein. Bei seinen Versuchen traten Ammoniak und salpetrige Säure nicht gleichzeitig, sondern *nacheinander* auf; es wäre also hiernach eine doppelte Bindungsweise des atmosphärischen Stickstoffs oder eine Zersetzung des ursprünglich gebildeten Ammoniumnitrits anzunehmen.

II. Beobachtungen und Versuche, welche gleichfalls zu gunsten der SCHÖNBEINschen Ansichten sprechen.

1. Stellt man eine Porzellanschale mit reinem Wasser im Zimmer auf und prüft nach einiger Zeit auf salpetrige Säure, so tritt häufig schon nach wenigen Stunden, längstens nach einem Tag die Reaktion mit Jodkaliumkleister ein. Wird die Verdunstung durch eine aufgesetzte Glasplatte verhindert, so bleibt auch die Reaktion aus.

2. Hängt man zwei reine Streifen Filtrierpapier im Zimmer auf, befeuchtet davon den einen mit Wasser, den anderen nicht, so findet man nach dem Austrocknen des feuchten Streifens beim Behandeln mit wenig Wasser nur in diesem salpetrige Säure. Der trockene enthält nach wie vor keine Spur Nitrit, woraus man schliefst, dafs durch Abdunsten des Wassers die Säure sich gebildet haben mufs.

3. Bei solchen Wasserdestillationsapparaten, welche zum Abkühlen des Dampfes Röhren von Zink besitzen, findet nach nicht gar langer Zeit eine Zerstörung des Zinkrohres statt. Dieselbe besteht in einer Auflösung des Zinks an der Stelle, wo das Kühlwasser, durch den eintretenden Wasserdampf erwärmt, der steten Verdunstung ausgesetzt ist. Das entstehende Ammoniumnitrit soll die Auflösung des Zinks bewirken.

4. Verdampft man eine grofse Menge Mineral- oder Brunnenwasser, welches kohlensauren Kalk enthält, so findet man stets im Rückstand salpetrige Säure an den Kalk gebunden; ebenso findet

sich im käuflichen Kalium und Natriumhydrat salpetrige Säure vor. Nach Schönbein wird in allen diesen Fällen beim Abdampfen des Wassers, in welchem Calciumkarbonat, Kalium oder Natriumhydrat gelöst (resp. suspendiert) sind, Ammoniumnitrit gebildet. Das Ammoniak desselben wird aber bekannterweise durch die stärker alkalischen Substanzen ausgetrieben, so dafs die Nitrite der stärkeren Basen zurückbleiben.[1])

5. Jeannel[2]) hat gefunden, dafs beim Anfeuchten und Austrocknen kalk- und humushaltiger Bodenarten salpetrige Säure auftritt. Er erklärt diese Erscheinung durch eine stete Neubildung von salpetriger Säure im Boden aus atmosphärischem Stickstoff durch die Verdunstung des Wassers. Humose und kalkige Böden wären demgemäfs im stande, für ihre Vegetation aus der *Luft* die Stickstoffnahrung selbst zu bereiten.[3]) —

Hieran schliefst sich eine eigentümliche Beobachtung, auf Grund deren gleichfalls eine Bindung des Stickstoffs behauptet wurde.

Nach Hünefeld, Reichardt und Herz[4]) soll nämlich das Manganoxydhydrat zusammen mit kohlensaurem Magnesium, Kalium, Natrium, ebenso wie Braunstein die Eigenschaft besitzen, aus Wasser und Stickstoff Salpetersäure zu bilden.

Im Zusammenhang mit diesen zuletzt genannten Erscheinungen glaubte ich eine Beobachtung bringen zu müssen, welche die Veranlassung zu vorliegender Arbeit gab.

6) Als behufs Anstellung einiger Versuche über die Salpeter-

---

1) Das Vorkommen von Nitrit und Nitrat im Kalium- und Natriumhydrat erklärt Bohlig durch den Gebrauch der Fabriken, dem Kaliumhydrat etwas Salpeter zuzusetzen, um ein rein weifses Präparat liefern zu können. Es finden sich jedoch in reinstem, aus metallischem Natrium hergestelltem Hydrat auch Spuren von Nitrit. (d. V.)

2) Compt. rend. 1873. T. 75. S. 1244.

3) Die Folgerung Jeannels aus seiner Beobachtung ist nicht genügend begründet, weil in jedem humosen Boden *Ammoniak* enthalten ist. Dies mufs aber durch das bei der Verdunstung sich bildende Ozon in Nitrit umgewandelt werden, weshalb die Bindung aus atmosphärischem Stickstoff keine logische Folgerung für die gemachte Beobachtung sein kann.

4) Journ. f. Landw. *26*. S. 167. Eine Notiz von Grete widerspricht die Richtigkeit dieser Angabe und führt die Beobachtung auf Verwendung unreiner Materialien zurück. Vgl. Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft XII. S. 674.

bildung der hierbei benötigte kohlensaure Kalk auf einen etwaigen Gehalt an Stickstoffsäure geprüft wurde, gab in überraschender Weise der wässerige Auszug des anscheinend völlig reinen Calciumpräparates eine sehr starke Reaktion mit Diphenylamin und Schwefelsäure. Ebenso war durch Brucin die Anwesenheit der Stickstoffsäure deutlich zu erkennen. Auch eine starke Reaktion mit Jodzinkstärke wurde erhalten. Es schien jedoch die Anwesenheit der *Salpetersäure* zu überwiegen, soweit man aus der Intensität der einzelnen Reaktionen auf die Menge der beiden Stickstoffsäuren schliefsen konnte. Dies Präparat suchte ich nun von der Verunreinigung zu befreien, die, wie anzunehmen war, durch salpetersäurehaltige Reagentien bei der Herstellung desselben verursacht sein mochte. Einige Gramm wurden auf ein Filter gebracht und mit heifsem Wasser ausgewaschen. Hierbei verfuhr ich so, dafs immer erst nach vollkommenem Ablaufen des Wassers eine neue Portion aufgegossen wurde. Der Trichter blieb unbedeckt. Das ablaufende Wasser wurde von Zeit zu Zeit mit Diphenylamin und und Schwefelsäure geprüft. Zwar wurde die damit erzielte Reaktion allmählich schwächer, wie zu erwarten war, allein es gelang nicht, trotz Anwendung der wenigstens 100fachen Menge Wassers, das Präparat rein zu erhalten. Denn auch nach stundenlangem Auswaschen der kleinen Menge Substanz stellte sich immer wieder die charakteristische Reaktion mit Diphenylamin und Schwefelsäure ein. Es braucht nicht erwähnt zu werden, dafs das verwendete destillierte Wasser zuvor geprüft und als völlig rein befunden worden war.

Die Erscheinung machte ganz den Eindruck, als ob eine stete *Neubildung* der salpetrigen (Salpeter-) Säure (durch Verdunstung des heifsen Wassers?) vor sich ginge; doch war es auch denkbar, dafs die sonst so leicht löslichen Säuren von dem Calciumpräparat eigentümlich fest zurückgehalten wurden.

Ohne noch mit der Absicht umzugehen, die Erscheinung experimentell aufzuklären, bezog ich von zwei hiesigen Firmen zugleich das sog. Calcium carbonic. puriss. Ph. g. II. Aber auch in diesen beiden Präparaten war sowohl mit Diphenylamin wie mit Brucin, ebenso mit Jodzinkstärke wie mit Phenylendiamin die Anwesenheit der Stickstoffsäuren nachzuweisen. Und zwar waren dieselben nicht etwa in äufsersten Spuren vorhanden, sondern man

erhielt insbesondere mit Diphenylamin eine *intensive* Reaktion, wenn man auf 10—20 g Substanz die gleiche Menge Wasser gofs und das Filtrat untersuchte. Mit Jodzinkstärke stellte sich *sogleich* die Blaufärbung ein, sobald die Flüssigkeit mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt war.

Nun untersuchte ich noch viele andere Präparate von kohlensaurem Kalk von verschiedenen Bezugsquellen und aus verschiedenen Laboratorien, fand sie aber *alle* mehr oder minder salpeterhaltig.

Da es den Anschein hatte, *als ob im Handel ein absolut salpeterfreies präzipitiertes Calciumkarbonat nicht erhältlich sei,* versuchte ich die Reindarstellung selbst. Um hinsichtlich der Reagentien sicher zu gehen,[1]) wurde reines Calciumoxyd, reines Wasser und reines Kohlendioxyd verwendet. Das Oxyd wurde im Wasser suspendiert und ein Strom Kohlensäure eingeleitet, bis die alkalische Reaktion des Wassers verschwunden war. Nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hatte, wurde die überstehende Flüssigkeit auf die Stickstoffsäuren geprüft. Sie enthielt keine Spur davon. Man konnte also den darunter befindlichen Niederschlag gleichfalls als rein betrachten.

Ein gröfserer Teil dieses Niederschlages wurde zwischen Filtrierpapier trocken geprefst, ein kleinerer nach der gewöhnlichen Weise im Trockenschrank durch Abdunstung der Flüssigkeit ausgetrocknet. Als die so erhaltenen trockenen Präparate wiederum auf einem Filter mit einigen Kubikcentimetern Wasser übergossen wurden, zeigte sich durch Prüfung des filtrierten Wassers, *dafs das durch Abprefsen des Wassers erhaltene Präparat rein geblieben, das durch Verdampfung des Wassers erhaltene wieder mit Salpetersäure verunreinigt war.*

Hierdurch mufste die Vermutung nur bestärkt werden, dafs eine Erzeugung salpetriger (Salpeter-) Säure durch Verdunstung des Wassers tatsächlich stattfinde.

Durch öfteres Anfeuchten des trockenen Calciumpräparates und wiederholtes Austrocknen gelang es, die Stickstoffsäuren bis zu einem gewissen Grad anzuhäufen, so dafs bei Anwendung einer gröfseren

---

1) Das zum Ausfällen des Kalkes gewöhnlich verwendete kohlensaure Ammoniak enthält in der Regel Salpetersäure, ebenso das Natriumcarbonat.

Menge von Karbonat ihre Menge *quantitativ* bestimmt werden konnte.

Das durch Abpressen gewonnene reine Karbonat konnte alsbald in ein salpeterhaltiges übergeführt werden, wenn man mehrere Gramm mit einigen Tropfen Wassers durchfeuchtete und im Luftbad austrocknete; diese letztere Reaktion ging zum Unterschied von Schönbeins Fundamental-Reaktionen mit solcher Regelmäfsigkeit und Sicherheit vor sich, dafs nach zahlreich wiederholten Versuchen folgende Thatsache festgestellt werden konnte, von deren Richtigkeit sich jedermann leicht überzeugen kann:

Trocknet man reinen kohlensauren Kalk, nachdem man ihn mit etwas Wasser durchfeuchtet hat, in einem Gastrockenschrank wieder aus, so enthält er nach dem Trocknen salpetrige Säure und Salpetersäure.

Vollkommen sicher gelingt der Versuch, wenn man das Anfeuchten und Abdampfen einige Mal wiederholt.

Die Regelmäfsigkeit, mit welcher die Erscheinung zur Beobachtung kam, spricht sehr gegen die Annahme, dafs die salpetrige Säure zufällig aus der Luft aufgenommen wird. Hiergegen spricht ferner die bereits früher angeführte Thatsache, dafs selbst nach tagelangem Einleiten von atmosphärischer Luft durch destilliertes Wasser in diesem nur Spuren von Nitrit zu finden sind. Ganz dasselbe ist der Fall, wenn man die Luft durch Calciumkarbonat leitet, welches in Wasser suspendiert ist. Auch das feuchte Karbonat nimmt bei gewöhnlicher Temperatur aus dem Luftstrom nur Spuren der Stickstoffsäure auf.

Sucht man nach einer anderen Erklärung der auffallenden Erscheinung, so sind nach den vorliegenden Litteraturangaben nur zwei denkbar, nämlich:

1. die salpeterige Säure (Salpetersäure) bildet sich aus atmosphärischem Stickstoff und Sauerstoff bei Verdunstung des Wassers und bei Gegenwart von kohlensaurem Kalk;

2. die Stickstoffsäuren bilden sich durch die Oxydation des in der Luft vorhandenen Ammoniaks bei Gegenwart von kohlensaurem Kalk, infolge der prädisponierenden Wirkung des letzteren oder durch Wirkung von Ozon.

Ich versuchte nun, die Erscheinungen in experimenteller Weise aufzuklären und begann damit, Verdunstungsversuche in

gereinigter Luft und bei Gegenwart von Calciumkarbonat auszuführen.

III. Verdunstungsversuche im gereinigten Luftstrom.

Die Versuche von Bohlig und insbesondere von Carius haben zur Genüge gezeigt, dafs eine Bildung von Ammoniumnitrit nicht stattfindet, wenn man Wasser in einem vollkommen gereinigten Luftstrom zur Verdunstung bringt.

Wenn ich diese Versuche in ähnlicher Weise wieder aufnehme, so geschah es nur in der Hoffnung, unter Zuhilfenahme des kohlensauren Kalkes auch unter sonst vielleicht ungünstigen Umständen die Bildung des Ammoniumnitrits in vollkommen vorwurfsfreien Versuchen nachzuweisen.

Ein Apparat, welcher die in der Luft enthaltene salpeterige Säure und zugleich das Ammoniak zurückhält, ist leicht zusammenzustellen. Die Luft, welche mittelst einer Wasserstrahlluftpumpe langsam aspiriert wurde, mufste zuerst durch einen Absorptionsapparat mit destilliertem Wasser streichen. Da die salpeterige Säure sehr leicht löslich ist in Wasser, so wurde darin schon die ganze Menge oder doch der gröfste Teil zurückgehalten. Zugleich war die Prüfung des Wassers auf Ammoniak und salpeterige Säure nach Beendigung des Versuchs leicht auszuführen und eine Schätzung der Menge dieser Körper in der Luft ermöglicht. An den Absorptionsapparat mit Wasser wurden vier weitere angefügt, von denen je zwei mit konzentrierter Schwefelsäure und mit Natronkalk gefüllt waren. Der Natronkalk befand sich in Trockentürmen nach Fresenius, die Schwefelsäure in Geisslerschen (Kali-) Apparaten.

So kam die Luft, nachdem sie Wasser, zweimal eine 40 cm hohe Schicht von Natronkalk und zweimal konzentrierte Schwefelsäure passiert, sowohl vollkommen rein als vollkommen trocken in dem Verdunstungsraum an. Dieser wurde durch zwei lange Glasröhren[1]) gebildet, welche mit feuchtem kohlensauren Kalk zur Hälfte gefüllt worden waren. Damit die Luft mit einer möglichst grofsen Menge von Karbonat in Berührung kommen konnte, wurden die Röhren öfters umgedreht, so dafs rings an den Wandungen

1) wie sie nach Pettenkofer zur Untersuchung der Bodenluft auf Kohlensäure angewendet werden.

der feuchte kohlensaure Kalk hängen blieb. Den Schlufs des Apparates bildete abermals ein mit salzsäurehaltigem Wasser gefülltes Absorptionsgefäfs, um das Ammoniak zurüzuzuhalten, welches aus dem Verdunstungsraum durch Spaltung des Ammoniumnitrits entweichen konnte. —

Es wurden mit diesem Apparat zahlreiche Versuche unter verschiedenen Abänderungen vorgenommen. Die Luft wurde anfangs mehrere Stunden lang, später 3 bis 6 Tage (je 24 Stunden) über den kohlensauren Kalk geleitet, und dieser immer wieder auf salpetrige Säure und Salpetersäure geprüft. Nachdem das Karbonat nämlich mit einer möglichst geringen Wassermenge ausgewaschen war, wurde das Filtrat mit Diphenylamin und Schwefelsäure versetzt und eine andere Portion mit Schönbeins Reagens geprüft. *Aber es war in keinem Fall eine Bildung der Stickstoffsäuren nachzuweisen.* Brachte man jedoch den noch feuchten Rückstand auf dem Filter in den Trockenschrank, so enthielt der kohlensaure Kalk schon nach $^1/_2$stündigem Trocknen bei 100^0 wieder eine erhebliche Menge Salpetersäure und salpetrige Säure.

Das Mifslingen der bisher bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführten Versuche schien hiernach durch die Verschiedenheit der Temperatur bewirkt zu sein, wie ja schon Schönbein geneigt war, der jeweils herrschenden Temperatur einen Einflufs auf die Bildung der salpeterigen Säure zuzuschreiben.

Deshalb wurden neue Versuchsreihen angestellt mit dem bereits beschriebenen Apparat und das Wasser bei einer Temperatur von 100^0 aus dem feuchten kohlensauren Kalk verdunstet. Statt der Pettenkoferschen Röhren wurden Kolben mit doppelt durchbohrten Stopfen eingeschaltet, welche rechtwinkelig gebogene Glasröhren trugen. Durch diese Röhren wurde die Luft zu- und der Wasserdampf abgeleitet und der in diesen Kolben befindliche kohlensaure Kalk durch Wasser- und Luftbäder bei 100^0 vollkommen getrocknet. Das trockene Karbonat wurde dann mit wenig Wasser vermischt und das Filtrat hiervon untersucht.

Doch auch diese Versuche lieferten sämtlich ein negatives Resultat; in keinem Falle konnte salpetrige Säure oder Ammoniak aufgefunden werden. — Das Wasser, welches zur Reinigung der Luft diente und im ersten Absorptionsgefäfs des ganzen Apparates enthalten war, enthielt ebenfalls eine kaum nachweisbare Menge von

Nitrit. Dagegen stellte sich bei der Prüfung auf Ammoniak alsbald eine gelbe Fällung mit Nesslers Reagens ein, wenn der Versuch einige Tage gewährt hatte.

Durch diese Versuche wurden nun allerdings die Beobachtungen von Carius und Bohlig vollauf bestätigt, dafs bei Verdunstung von Wasser im Luftstrom Ammoniumnitrit nicht gebildet wird, es wurde überdies konstatiert, dafs auch die Anwesenheit von Calciumcarbonat die Bildung in diesem Fall weder hervorbringt noch begünstigt; aber für die Anwesenheit der auffallenden Menge Salpetersäure im Calciumkarbonat, sobald es nur eine halbe Stunde im Trockenschrank ausgetrocknet wurde, war keine Erklärung gefunden.

IV. Verhalten verschiedener Verbindungen beim Befeuchten und Trocknen an der Luft.

Es ist nicht anzunehmen, dafs es gerade eine Eigentümlichkeit des Calciumkarbonats ist, aus der Luft oder dem Ammoniak der Luft in kürzester Zeit Salpetersäure zu bilden oder fertig gebildete aus der Luft aufzunehmen. Deshalb wurden verschiedene reine bezw. mit Wasser gereinigte Körper auf ihr Verhalten beim Anfeuchten und Wiederaustrocknen geprüft.

a) Calciumoxyd, b) Magnesiumcarbonat, c) Calciumsulfat, d) Tricalciumphosphat, e) Siliciumdioxyd, f) Filtrierpapier und g) Baumwolle, h) Thon.

Sämtliche Proben wurden dreimal mit Wasser befeuchtet und dreimal getrocknet, hierauf mit soviel Wasser ausgewaschen, dafs 5—10 ccm. Filtrat erhalten wurden. Dieses wurde mit Diphenylamin, Brucin und Jodzinkstärke geprüft.

Hierbei zeigte sich, dafs sämtliche Präparate, Baumwolle ausgenommen, Stickstoffsäuren enthielten. Jedoch fanden sich im Phosphat, im Sulfat und in der Kieselsäure nur *Spuren*, während das Magnesiumkarbonat und das Calciumoxyd so beträchtliche Mengen enthielten, dafs Jodzinkstärke durch den Wasserauszug sofort gebläut wurde und eine sehr starke Reaktion mit Diphenylamin und Brucin erhalten wurde. Der Thon hatte gleichfalls eine erhebliche Menge Salpetersäure aufgenommen.

Wie aus diesen Versuchen hervorzugehen schien, sind es vorzüglich die Karbonate und die Oxyde, welche beim Anfeuchten

und Trocknen Stickstoffsäuren in sich anhäufen. Im Thon mochte das darin enthaltene Thonerdehydrat die Ursache bilden.

Hat diese Thatsache allgemeine Giltigkeit, so müssen in fast allen künstlich dargestellten Oxyden, Oxydhydraten und kohlensauren Salzen die Säuren enthalten sein, da sie fast sämtlich auf nassem Wege, durch Fällung und Trocknen, erhalten werden.

Um hierüber bestimmte Aufklärung zu erhalten, wurde eine gröfsere Anzahl der verschiedensten unorganischen und organischen Präparate auf einen etwaigen Gehalt an salpetriger Säure (und Salpetersäure) geprüft.

Als Reagenzien wurden benutzt: 1. *Diphenylamin,* welches sowohl salpetrige Säure als Salpetersäure anzeigt; 2. *Jodzinkstärke* mit Essigsäure oder verdünnte Schwefelsäure, und da dies Reagens in einzelnen Fällen den Dienst versagt, wurde die Reaktion auf salpetrige Säure noch durch 3. *salzsaures Naphtylamin und Sulfanilsäure* kontrolliert. Wurden erheblichere Mengen der Stickstoffsäuren angetroffen, so wurde auch die Wirkung gegen Indigolösung geprüft.

Bei dieser Untersuchung stellte sich nun heraus, dafs *vollkommen neutrale Körper* sowie saure Substanzen niemals erhebliche Mengen von Stickstoffsäuren enthielten, in der Regel vollkommen frei davon wären.

Von den untersuchten Substanzen, in welchen sich kaum erkennbare Spuren nachweisen liessen, seien angeführt: Chlornatrium, Mononatriumsulfat, Dinatriumsulfat, Dinatriumphosphat, Calciumsulfat, Tricalciumphosphat, Magnesiumsulfat, Mangansulfat, Zinksulfat, Bleisulfat, Bariumsuperoxyd, Phosphorsäure, Essigsäure, Ameisensäure etc.

Eine andere Reihe von Körpern enthielt eine verhältnismäfsig grofse Menge von Salpetersäure; dagegen war salpetrige Säure nur in Spuren vorhanden oder fehlte ganz. Es wurde nämlich nur mit Diphenylamin, nicht aber mit den Reagenzien 2) und 3) eine intensive Reaktion erhalten mit dem wässerigen Extrakt von: *Nikeloxyd* (10 g + 10 ccm Wasser); *schwarzem Quecksilberoxydul* (10 : 20); *rotem Quecksilberoxyd; Braunstein* (10 : 20); *Manganhyperoxyd* auf nassem Weg bereitet (10 : 20); *Wismutoxydhydrat* in zwei verschiedenen Präparaten geprüft (10 : 25).

Die Anwesenheit der Salpetersäure konnte in einzelnen Prä-

paraten, so im roten Quecksilberoxyd u. a., aus der Bereitungsweise erklärt werden, indem sie z. T. aus den Nitraten dargestellt werden.

Dieser Erklärungsgrund trifft aber nicht mehr zu bei der dritten Reihe der untersuchten Substanzen, in welchen mit allen Reagenzien die Anwesenheit der Stickstoffsäuren nachzuweisen war, und oft in solcher Menge, dafs Indigolösung zerstört und in der Jodzinkstärke ein starker Niederschlag erzeugt wurde.

Intensive Reaktionen mit den drei Reagenzien wurden hervorgerufen bei Prüfung von: *Natriumhydrat,* reinst aus metallischem Natrium hergestellt, beim blofsen äufserlichen Abspülen des Präparates mit wenig destilliertem Wasser; *Kaliumhydrat,* durch Alkohol gereinigt; *Eisenoxydhydrat,* durch Fällung erhalten; *Eisenoxydul* (10 g + 20 ccm Wasser); *Thonerdehydrat* (10 : 20), so dafs ein Niederschlag mit Jodzinkstärke entstand; *Manganoxyd* (10 : 10) so dafs Indigolösung entfärbt und in hundertfacher Verdünnung die deutlichste Reaktion mit Diphenylamin erzielt wurde; *gelbem* präzipitiertem *Quecksilberoxyd* (10 : 20); *Bleioxydhydrat* (10 : 20); präzipitiertem *kohlensaurem Calcium* (s. d. früheren Angaben); *Mergel*; *kohlensaurem Natrium*, durch äufseres Abspülen einer gröfseren Menge und vorheriger Zersetzung mit konzentrierter Schwefelsäure.

Hinsichtlich der *organischen Körper,* soweit dieselben sich untersuchen liefsen, konnten auch nur in den organischen Basen die Stickstoffsäuren nachgewiesen werden.

Der wässrige Auszug von Chinin puriss. (5 g + 15 ccm Wasser) und Strychnin gab mit Diphenylamin eine sehr starke Reaktion, ersterer auch mit salzsaurem Naphtylamin, der von Brucin (4 g + 30 ccm Wasser) reagierte gleichfalls stark gegen Diphenylamin, und es gab das wässerige Extrakt direkt mit Schwefelsäure die bekannte Reaktion. Auch im Caffeïn konnten geringe Mengen salpeteriger Säuren nachgewiesen werden.

Diphenylamin selbst enthält in der Regel die Stickstoffsäuren, was man erkennt, wenn man eine gröfsere Portion Substanz mit wenig Wasser auf einem Trichter auswäscht und das Filtrat über konzentrierte Schwefelsäure schichtet.

V. Umwandlung des Ammoniaks in Salpetersäure durch alkalische Substanzen.

Die beschriebenen Versuche führen zu der Thatsache, dafs die Anwesenheit irgend erheblicher Mengen von salpetriger Säure und Salpetersäure in verschiedenen Präparaten an die Gegenwart von basischen Körpern geknüpft ist. Nur alkalische Substanzen oder kohlensaure Salze vermögen beim Befeuchten und Trocknen an der Luft entweder Stickstoffsäuren zu bilden oder dieselben aus der Luft anzuziehen.

Schon öfter ist behauptet, wenn auch nie exakt bewiesen worden, dafs Ammoniak durch alkalische Substanzen in Salpetersäure übergeführt wird. In manchen unserer Versuche, sowie bei Herstellung aller chemischen Präparate hatte das *Ammoniak der Atmosphäre* freien Zutritt; demgemäfs war mit der Möglichkeit zu rechnen, dafs durch Vermittelung der basischen Körper das Ammoniak der Luft angezogen und oxydiert worden sei. Es ist zwar schwer sich vorzustellen, wie das Ammoniak, welches doch von allen Basen aus seinen Verbindungen leicht frei gemacht, also ausgeschieden und abgestofsen wird, von denselben Substanzen aus der Luft mit Begierde aufgenommen und in kürzester Frist umgewandelt werden soll. Allein die Fähigkeit der alkalischen Körper, durch ein „prädisponierendes Vereinigungsbestreben", wie man es nannte, Ammoniak zu nitrifizieren, ist auf Grund von Versuchen und Beobachtungen von mehreren Chemikern behauptet worden.

Dumas[1]) fand salpetersaures Kalium, als er ammoniakhaltige Luft mehrere Tage lang bei 100^{0} über Kreide leitete, welche mit Kalilauge befeuchtet war. Collart de Martigny[2]) fand salpetersaures Calcium in Kalkmilch, welche im Sommer längere Zeit mit ammoniakhaltiger Luft in Berührung gestanden hatte, und eine französische Kommission der Akademiker brachte Kreide über faulendes, also Ammoniak entwickelndes Blut und fand dann nach einigen Monaten Salpetersäure in der Kreide.[3]) Nach F. A. Haar-

---

1) Comptes rendues *20.* 1020.

2) Journ. de chim. medicale etc. *3.* 225; Gmelin-Kraut *1.* 472.

3) Bei der langen Dauer dieses Versuches war auch die Thätigkeit der

stick[1]) soll Ammoniakwasser mit eisenoxydhaltigem Sand basisch salpeterigsaures Eisenoxyd erzeugen.

Die nächste Versuchsreihe, welche deshalb anzustellen war, sollte darüber Auskunft geben, ob das Ammoniak in konzentriertem oder in sehr verdünntem Zustande, als Gas oder in Wasser gelöst, durch alkalische Substanzen, insbesondere Calciumkarbonat, nitrifiziert werden kann. Bei diesen Versuchen war sorgfältig darauf Bedacht zu nehmen, dafs die Stickstoffsäuren nicht aus der Luft aufgenommen werden konnten. Es wurde demgemäfs zunächst wieder eine gröfsere Anzahl von Versuchen *im gereinigten Luftstrom* auf die früher beschriebene Art angestellt, mit der Abänderung, dafs nach den Absorptionsapparaten eine mit Ammoniak gefüllte Waschflasche eingeschaltet wurde. Der Luftstrom, welcher die Ammoniakflüssigkeit durchzog, führte von hier das Gas über den kohlensauren Kalk in Pettenkoferschen Röhren, und das entweichende Ammoniak wurde in einem mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Absorptionsapparat zurückgehalten. Nachdem so die Luft in verschiedenen Versuchen zwei bis vier Tage das Ammoniak mit dem kohlensauren Kalk in nächster Berührung gebracht hatte, wurde dieser sowohl wie die vorgelegte Schwefelsäure auf die Stickstoffsäuren geprüft. Allein es verliefen sämtliche Versuche ohne Erfolg. In keinem Fall konnte salpetrige Säure oder Salpetersäure nachgewiesen werden, auch dann nicht, als unter Anwendung des früher beschriebenen Apparates gleichzeitig das Austrocknen des feuchten kohlensauren Kalkes bei höherer Temperatur (90—100°) bewirkt wurde.[2])

Um die Angaben zu prüfen, welche auf längere (monatelange) Einwirkung des Ammoniaks bei der Salpetersäurebildung sich stützen, wurden mehrere Versuche mit verschieden konzentrierten Ammoniaklösungen in folgender Weise ausgeführt.

Mikroorganismen möglicherweise die Ursache der Salpeterbildung. Ob die atmosphärische Luft freien Zutritt hatte, ist aus den Angaben von Graham Otto *2*. S. 155 nicht zu erkennen. (Die Original-Arbeit war nicht erhältlich.)

1) Chem. Centralbl. 1868. S. 927.

2) Bei diesen Versuchen war das Ammoniak in jedem Verdünnungsgrad mit der Luft gemischt; anfangs enthielt die Luft am meisten Ammoniak, doch mufste die Menge durch Verdunstung desselben immer mehr abnehmen und am Schlusse der Versuche war fast alles Ammoniak durch den Luftstrom aus der Waschflasche entwichen, so dafs kein ammoniakalischer Geruch mehr wahrnehmbar war und nur Nesslers Reagens noch seine Anwesenheit erkennen liefs.

In gläsernen flachen Schalen von 10—12 cm Durchmesser wurden je 10 g reinstes (durch Einleiten von Kohlensäure in Kalkmilch und Abpressen gewonnenes) Calciumkarbonat auf eine möglichst grofse Fläche ausgebreitet und mit Wasser schwach befeuchtet. In denselben Schalen wurden dann auf gläsernem Dreifufs aufsitzend je eine mit 20 ccm Ammoniakflüssigkeit gefüllte Porzellanschale aufgesetzt und der ganze Apparat mit einer Glasglocke vom beständigen Zutritt der äufseren Luft abgesperrt.

In zwei besonderen Versuchen wurde auch der kohlensaure Kalk direkt mit ammoniakhaltigem Wasser benetzt, und in weiteren zwei der kohlensaure Kalk ganz trocken verwendet.

Die Konzentration der Ammoniaklösung war bei den 4 ersten Versuchen:

a) konzentriertes Ammoniak spez. Gew. 0,885 (31 pCt. NH_3);
b) Ammoniaklösung mit 10 pCt. NH_3;
c) Ammoniaklösung mit 1 pCt. NH_3;
d) Ammoniaklösung mit 0,1 pCt. NH_3.

Der fünfte Versuch zur Kontrolle ohne Ammoniak.

Bei den Versuchen, bei denen der kohlensaure Kalk mit Ammoniakflüssigkeit durchtränkt wurde, betrug der Gehalt der Flüssigkeit an NH_3 a) 1 pCt. und b) 0,1 pCt.

In den Versuchen mit trockenen Calciumkarbonat wurde in einem Fall eine konzentrierte, im anderen eine 1 pCt.-Ammoniaklösung verwendet.

Von Zeit zu Zeit (durchschnittlich nach je 8 Tagen) wurden die Glasglocken auf ganz kurze Zeit gelüftet, für den Fall, dafs der zur Oxydation nötige Sauerstoff schon verbraucht sein sollte, und nach Verlauf von drei Monaten wurde das Calciumkarbonat mit den drei verschiedenen Reagenzien auf die Stickstoffsäuren geprüft. Zu diesem Zweck wurde, wie früher, das Karbonat auf ein gewaschenes Filter gebracht und mit soviel Wasser übergossen, dafs nur 10—12 ccm Filtrat erhalten wurden. — *Sämtliche Versuche gaben wieder ein negatives Resultat, indem in keinem Falle die Anwesenheit der salpetrigen Säure oder Salpetersäure nachzuweisen war.*

Es geht aus all diesen Versuchen hervor, dafs *Ammoniak durch kohlensauren Kalk weder in der Kälte noch in der Wärme, weder in konzentrierten Lösungen noch in verdünnten, weder bei*

kurzer noch bei monatelanger Einwirkung in Salpetersäure umgewandelt werden kann. Ferner ergiebt sich aus den unter Luftabschlufs ausgeführten Versuchen, *dafs auch der Luftstickstoff,* der samt Sauerstoff in der Glocke in hinreichender Menge zur Verfügung stand, durch den *kohlensauren Kalk bei gewöhnlicher Temperatur nicht oxydiert wird.*[1])

VI.

Durch die bis jetzt mitgeteilten Versuche konnten folgende Thatsachen festgestellt werden:

a) Präzipitiertes Calciumkarbonat enthielt in allen untersuchten Präparaten salpetrige Säure und Salpetersäure;

b) Stellt man sich aus ganz reinen Reagenzien auf die oben angegebene Weise salpetersäurefreies Calciumkarbonat her, so kann man dasselbe leicht durch Anfeuchten und Austrocknen im Trockenschrank wieder in salpetersäurehaltiges verwandeln;

c) basische Körper, Oxyde, Oxydhydrate und Karbonate verhalten sich ähnlich wie kohlensaures Calcium und in fast allen unorganischen wie organischen basischen Substanzen lassen sich die Stickstoffsäuren nachweisen;

d) diese Bildung der Säuren kann weder durch einfache Vereinigung von Stickstoff und Wasser, noch durch Oxydation des Luftstickstoffes, noch durch Umwandlung des Ammoniaks der Luft vermittelst der alkalischen Substanzen erklärt werden.

Hiernach erschien keine andere Erklärung für die unter a—c angeführten Thatsachen möglich, als die Annahme der direkten Aufnahme der Stickstoffsäuren aus der Luft; dazu mufste die weitere Annahme kommen, dafs nur alkalische Substanzen die besondere Fähigkeit besitzen, erheblichere Mengen der Stickstoffsäuren aus der Luft in sich aufzuhäufen, und wenn nur alkalische Substanzen befähigt sind, die Stickstoffsäuren anzuziehen, so sind wir wiederum zu der Annahme genötigt, dafs diese Säuren sich im *freien Zustande* in der Atmosphäre vorfinden, um den Vorgang einigermafsen verständlich zu finden.

Da dieses Resultat sehr unbefriedigend und die Annahmen überdies unwahrscheinlich sind nach alledem, was uns über das

1) Hierzu vgl. die neuern Angaben von Frank sub. VIII.

Vorkommen der salpetrigen Säure und Salpetersäure in der Luft bekannt ist, so tauchte die Vermutung auf, es könnte die Luft im Trockenschranke möglicherweise eine andere Zusammensetzung haben, als die übrige Luft des Versuchsraumes, und diese Vermutung hat sich gleich bei dem ersten Versuch in so sicherer und unzweifelhafter Weise bestätigt, dafs hiedurch wieder Anregung zu folgenden neuen Arbeiten geboten war.

VII. Bildung von Salpetersäure und salpetriger Säure bei Verbrennung von Leuchtgas.

Der bei obigen Versuchen verwendete Trockenschrank hatte an der Oberseite zwei Öffnungen; die eine diente zur Aufnahme des Thermometers, die andere zur Einführung des Thermostaten. Der Schrank war ganz mit einem Kasten umgeben, aus welchem nur die Tubus der Öffnungen hervorragten.

Um die Luft im Trockenschrank zu prüfen, wurde an Stelle des Thermometers ein Glasrohr angebracht, das bis in die Mitte des Schrankes reichte, die Luft mittelst einer Wasserluftpumpe aspiriert und durch einen Absorptionsapparat geleitet, welcher Wasser und darin aufgeschlämmtes reinstes Calciumkarbonat enthielt. Gleichzeitig wurde ein ebenso konstruierter Apparat in Thätigkeit gesetzt, welcher die Luft aus der Mitte des Laboratoriums entnahm. Die Menge des Wassers betrug in beiden Fällen 30 ccm.

Nach Verlauf von 2 Stunden wurde die Flüssigkeit in den beiden Absorptionsapparaten geprüft, und es zeigte sich diejenige, durch welche die Luft aus dem Trockenschrank geleitet worden war, stark salpetersäurehaltig; die andere dagegen enthielt eine kaum nachweisbare Spur der Stickstoffsäuren. Die Salpetersäurehaltige gab mit Diphenylamin eine intensive Reaktion, sie reagierte stark gegen salzsaures Naphtylamin und Sulfanilsäure, sowie gegen Phenylendiamin und entfärbte sogar Indigolösung.

Schon durch diesen einen Versuch war aufser Zweifel gestellt, dafs die Luft im Trockenschrank Stickstoffsäuren enthielt und diese Thatsache wurde durch viele darauffolgende Versuche sicher bestätigt.

Hierbei ist jedoch zu bemerken, dafs die gebildete Menge sehr verschieden sein konnte. Zwar wurden mit Diphenylamin immer intensive Reaktionen erhalten; aber die Entfärbung der Indigolösung konnte nicht immer erzielt werden, und ebenso blieb die

Blaufärbung des Jodkaliumstärkekleisters öfter aus. In einzelnen Fällen traten die Stickstoffsäuren wieder in solcher Menge auf, dafs eine quantitative Bestimmung derselben nach der Methode Marx-Trommsdorf[1]) vorgenommen werden konnte.

Das Auftreten der Stickstoffsäuren in dem kupfernen Trockenschrank konnte man sich dadurch erklären, dafs durch das erhitzte Kupfer das Ammoniak der Luft oxydiert worden ist. Allein diese Reaktion geht, wie Schönbein[2]) fand, nur bei Gegenwart von fein zerteiltem reduziertem Kupfer und bei Gegenwart gröfserer Mengen Ammoniak vor sich. Da wir überdies auch bei Anwendung von Fresenius' Trockenscheibe das Auftreten der Nitrite beobachtet hatten, so war keine andere Erklärung für die Gegenwart derselben denkbar, als *die Verbrennung des Leuchtgases,* welches den Trockenschrank erwärmte.

Lavoisier und Saussure[3]) haben zuerst beobachtet, dafs beim Verbrennen von reinem Wasserstoffgas in atmosphärischer Luft Salpetersäure gebildet wird, und Kolbe[4]) sowie A. W. Hoffmann[5]) und Böttger[6]) haben dies bestätigt.

Hierbei zeigte sich fast immer neben den Stickstoffsäuren Ammoniak, was Böttger und Schönbein zu der Annahme veranlafste, bei der Verbrennung bilde sich, wie bei jeder Oxydation, Ammoniumnitrit. In der That wies Schönbein[7]) nach, dafs bei der Verbrennung von Holzkohlen und Holz sowohl Ammoniak als salpetrige Säure in den Verbrennungsprodukten sich vorfinden und Böttger[8]) wie Schönbein und Bence Jones[9]) erkannten, dafs auch bei Verbrennung von Leuchtgas, Weingeist, Wachs und anderen Körpern in atmosphärischer Luft geringe Mengen von Ammonium-

---

1) Vgl. Zeitschr. für anal. Chemie, 1868. S. 412 und 1870. S. 171.

2) Annal. d. Chem. u. Pharm. *101*. S. 283.

3) Annales de Chimie *71*. S. 282.

4) Annal. d. Chem. u. Pharm. *119*. S. 176.

5) Bericht d. deutsch. chem. Gesellsch. 1870. S. 663.

6) Journ. f. prakt. Chem. *85*. 1862. S. 396.

7) Annal. d. Chem. u. Pharm. *124*. 1862. S. 7 ff.

8) Jahresber. d. phys. Vereins z. Frankf. a. M. 1860/61. S. 69.

9) Philosoph. Transactions of the Royal. soc. 1851. 2. S. 399. Ref. in Annal. d. Chem. u. Pharm. *82*. S. 369. — B. J. behauptet nur die Bildung der Salpetersäure.

nitrit gebildet werden. MEISSNER[1]) trat diesen Angaben entgegen, indem er bei Verbrennung von Wasserstoffgas vorzüglich Wasserstoffsuperoxyd auftreten sah; ebenso widersprach THAN,[2]) nach welchem bei Verbrennung kein salpetrigsaures Ammon sondern Ozon gebildet wird. Die Bildung von Ozon bei der Verbrennung von Leuchtgas beobachtete auch O. LÖW[3]) und bestätigte J. SCHNAUSS.[4]) Dem gegenüber behauptet J. D. BÖKE,[5]) es bildeten sich nur Oxyde des Stickstoffes bei der Verbrennung, und STRUVE[6]) giebt an, daſs Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und salpetrigsaures Ammon bei der Verbrennung entständen.

ZABELIN[7]) fand bei der Verbrennung von reinem Wasserstoff viel salpetrige Säure, aber nur Spuren von Ammoniak; bei der Verbrennung von Leuchtgas und Weingeist konnte er nur dann die Bildung der salpetrigen Säure nachweisen, wenn das von der Verbrennung herrührende Kondensationswasser vollkommen farblos war. War es von organischen Substanzen, welche sich bei unvollkommener Verbrennung dem Wasser beimengten, auch nur schwach gelblich gefärbt, so wurde mit Jodkaliumstärke keine deutliche Reaktion erhalten. Bei dem Versuch mit Weingeist trat in diesem Fall statt der salpetrigen Säure vorzüglich Ammoniak auf, welches bei vollständiger Verbrennung des Weingeistes kaum nachweisbar gewesen ist. Dagegen konnten nur Spuren von Wasserstoffsuperoxyd erkannt werden. ZABELIN glaubt, daſs bei vielen Versuchen, bei denen er die Anwesenheit der salpetrigen Säure nicht hat erkennen können, das SCHÖNBEINsche Reagens (Jodkaliumstärkekleister) die Schuld trug, indem durch die Anwesenheit von organischen Substanzen (Produkten unvollkommener

1) Untersuchungen über den Sauerstoff. Hannover 1863. S. 283. Vgl. auch Annal. d. Chem. u. Pharm. *130*. S. 63.

2) Journal f. prakt. Chem. 2. Folge *1*. S. 415.

3) Zeitschr. f. Chem. 1870. S. 65. — Jahresbericht über d. Fortschr. d. Chem. *1870*. S. 218.

4) Archiv f. Pharm. [2] *142*. S. 193. — Jahresber. über d. Fortsch. d. Chem. 1870. S. 221.

5) Chem. News. *22*. S. 57. — Jahresber. über d. Fortsch. d. Chem. 1870. S. 220.

6) Bulletin de l'acad. imp. de scienc. de St. Petersbourg Tome XV 1870. S. 326 (Vorläuf. Mitt.).

7) Annal. d. Chem. u. Pharm. *129*. S. 54.

Verbrennung) der Eintritt der charakteristischen Reaktion gehemmt sei.

Aus den Versuchen von Blondlot,[1]) Bechamp,[2]) Pettenkofer[3]) geht nämlich hervor, dafs viele organische Stoffe die Fähigkeit besitzen, blaue Jodstärke zu entfärben, also auch das Auftreten der Färbung bei Anwesenheit der salpetrigen Säure zu verhindern. —

Aus diesen Angaben erkennt man, dafs die Ansichten der Autoren über die Bildung der salpetrigen Säure bei der Verbrennung zum Teil widersprechend sind. Ja ein und derselbe Beobachter ist bei seinen Versuchen oft zu entgegengesetzten Resultaten gekommen und Zabelin glaubte[4]), aus den Versuchen von Schönbein, Meissner und seinen eigenen den Schlufs ziehen zu müssen, „dafs die sich hier geltend machenden Erscheinungen nicht zu den einfachsten gehören, sondern dafs *unter wenig verschiedenen äufseren Bedingungen ganz verschiedene Erfolge sich zeigen.*"

Auf Grund zahlreicher vergleichenden Beobachtungen bin ich indes zu der Überzeugung gekommen, dafs viele der widersprechenden Angaben in der Litteratur, soweit sie die Bildung der Stickstoffsäuren bei der Verbrennung betreffen und viele der beobachteten Sonderbarkeiten und eigentümlichen Erscheinungen, auf den Mangel zuverlässiger Reagenzien zurückzuführen sind. Man konnte bei diesen Versuchen zum Nachweis der *salpetrigen Säure* nur die Jodkaliumstärke benützen. Ein gleich empfindliches Reagens auf *Salpetersäure* war gar nicht bekannt. Nun geht aus den Angaben von Hofmann, Kolbe u. a. unzweifelhaft hervor, dafs unter Umständen bei der Verbrennung gelbe Dämpfe auftreten, welche wohl nur von Stickstoffdioxyd herrühren können, das sich dann im Wasser zu salpetriger Säure und Salpetersäure auflöst. Sind bei der Verbrennung, wie es sicher scheint, gleichzeitig Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd oder beide gegenwärtig, so ist unter gewissen Verhältnissen bei der Versuchsanstellung die völlige oder teilweise Oxydation der salpetrigen Säure leicht möglich, und trat

---

1) Recherches sur la digestion des matières amylacées. Nancy, 1853.

2) La France medic. et pharm. 1855, Juin.

3) Sitzgsb. d. bayr. Akad. d. Wissensch. 1861. S. 571.

4) Mit Hinblick auf die Bildung von Ammoniumnitrit bei der Oxydation des Phosphors s. a. a. O. S. 63. — Eine ähnliche Bemerkung über die „complicirten Verhältnisse" bei den Verbrennungs-Erscheinungen S. 75.

dieser Fall ein, so war es unmöglich, die Anwesenheit *geringer* Mengen Salpetersäure ebenso nachzuweisen, wie es für die salpetrige Säure leicht war, weil die Empfindlichkeit der bekannten Reagenzien nicht mehr ausreichte.

Hierzu kam der weitere Umstand, dafs die Jodkaliumstärke trotz ihrer Empfindlichkeit für die in Rede stehenden Fragen ein unzuverlässiges Reagens ist, weil sie nicht nur die Gegenwart der salpetrigen Säure anzeigt, sondern in gleicher Weise auch von Ozon und selbst von Wasserstoffsuperoxyd angegriffen wird, welche Eigenschaften zu manchen irrigen Anschauungen führen konnten.

Das Reagens mufste überdies grofse Täuschungen dadurch veranlassen, dafs es trotz Gegenwart von salpetriger Säure unter Umständen gänzlich unwirksam ist. Dies ist, wie bereits erwähnt, der Fall bei Gegenwart von organischen Substanzen. Sind solche Körper auch nur in äufserst geringen Mengen vorhanden, so wird die Empfindlichkeit des Reagens so stark geschädigt, dafs es für den Nachweis geringer Mengen salpetriger Säure ganz unbrauchbar wird. Substanzen, die sich nicht leicht oxydieren, wie essigsaures Ammoniak und viele organische Salze, Filtrierpapier, Baumwolle etc. verhindern die charakteristische Reaktion ebenso wie geringe Mengen unvollkommener Verbrennungsprodukte.[1]) Es erscheint mir deshalb nicht wunderbar, wenn Schönbein in den einen Fällen starke Reaktionen und in anderen schwache erhielt und in wieder anderen gar keine salpetrige Säure bei anscheinend gleicher Versuchsanstellung nachweisen konnte, weil eben die Zumischung der Verbrennungsprodukte von Zufälligkeiten abhing und nur bei vollkommener Verbrennung das Reagens gut, bei etwas gehemmter Verbrennung aber sehr schlecht wirkte.

Heute besitzen wir ausgezeichnete Reagenzien auf salpetrige Säure, die in ihrer Empfindlichkeit dem Schönbeinschen Reagens gleich stehen und deren Wirksamkeit weder durch geringe Mengen organischer Substanzen, noch durch Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd merklich beeinflufst wird. Unter diesen Reagenzien steht voran das salzsaure Naphtylamin in Verbindung mit Sulfanilsäure,

---

1) Vgl. auch unsere Angaben über den Nachweis der salpetrigen Säure in den organischen Basen, ferner Zabelin a. o. O. S. 74 und 72, und Kubel-Tiemann Anleitg. zur Untersuchung von Wasser. Braunschweig 1874. S. 77.

welches von Griess[1]) vor mehreren Jahren empfohlen wurde und nach Warington[2]) die Empfindlichkeit des Jodkaliumstärkekleisters noch übertrifft. Das Naphtylamin giebt bei geeigneter Versuchsanstellung die Anwesenheit der salpetrigen Säure noch in einer Verdünnung von 1 : 100 Millionen an und wird in seiner Wirkung durch Oxydationsmittel nicht beeinträchtigt, weil die Reaktion auf Bildung der Diazoverbindung beruht, die nur durch die salpetrige Säure erzeugt wird. Gleich empfindlich wie das Schönbeinsche Reagens, aber zuverlässiger, ist das von Meldola[3]) angegebene Para-Amidobenzolazodimethylanilin, während das Metadiamidobenzol[4]) etwas schwächer wirkt.

Zu diesen vorzüglichen Reagenzien, welche speziell zum Nachweis der salpetrigen Säure dienen, kommt noch das von E. Kopp[5]) zuerst verwendete Diphenylamin. Dasselbe eignet sich besonders zu unseren Versuchen, da es nicht nur die salpetrige Säure, sondern auch die Salpetersäure in äufserster Verdünnung (1 : 1 500 000)[6]) noch erkennen läfst; es ist also bei Verwendung dieser Substanz gleichgültig, ob eine Oxydation der salpetrigen Säure durch Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd stattgefunden hat, da es unter allen Umständen die Anwesenheit von Stickstoffsäuren anzeigt. Auch das Brucin ist als sehr empfindliches Reagens auf beide Stickstoffsäuren verwendbar.

Durch die folgenden Versuche sollte zunächst konstatiert werden, ob Stickstoffsäuren bei der Verbrennung auftreten und wie sie sicher nachgewiesen werden können. Es ist hierbei vor allem das Leuchtgas in Betracht gekommen, weil gerade bei der Verbrennung dieses Körpers die Angaben über die Bildung der salpetrigen Säure sich widersprechen und weil es schien, dafs die sämtlichen eigentümlichen Erscheinungen hinsichtlich der Bil-

---

1) Berichte d. deutsch. chem. Ges. *12.* Bd. S. 427 und Zeitschr. f. anal. Chem. *18.* S. 597.

2) Chem. News *51.* S. 39. Berichte d. d. chem. Ges. *18.* Ref. 124.

3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. *17.* S. 256. u. Zeitschr. f. anal. Chem. *24.* S. 98.

4) Von Griess angegeben. Zeitschr. f. anal. Chem. *18.* S. 127.

5) Ber. d. deutsch. chem. Ges. *5.* S. 285.

6) Nach Longi Zeitschr. f. analyt. Chem. *23.* S. 250.

dung der Salpetersäure bei Gegenwart von kohlensaurem Kalk auf die Verbrennung von Leuchtgas zurückgeführt werden konnten.

Es genügt hier einen einzigen Versuch anzuführen, weil derselbe die Bildung der Stickstoffsäuren bei der Verbrennung sicher beweist und von jedermann leicht auszuführen (auch als Vorlesungsversuch gut verwendbar) ist.

Man hält eine vollkommen reine ca. 10 l fassende Glasflasche über die Flamme eines Bunsen-Brenners während einiger Sekunden, giebt dann in die Flasche ganz wenig Wasser, doch hinreichend um die Wände abspülen zu können, schüttelt tüchtig durch, läfst kurze Zeit stehen, bis sich das Wasser am Boden der Flasche gesammelt hat und prüft die so gewonnene Flüssigkeit. Man erhält dann in der Regel mit *Jodkaliumstärkekleister keine Reaktion,* wohl aber eine intensive Rotfärbung mit salzsaurem Naphtylamin und Sulfanilsäure und einen breiten blauen Ring bei der Prüfung mit Diphenylamin.

Durch diesen Versuch läfst sich nicht nur die Bildung der Stickstoffsäuren beim Verbrennen von Leuchtgas unzweifelhaft beweisen, sondern es zeigt sich zugleich die Unbrauchbarkeit des Schönbeinschen Reagens, mit welchem allein alle früheren Versuche über die Bildung des Ammoniumnitrits bei der Verbrennung ausgeführt worden sind.

Die Lösung, welche man sich durch Ausspülen der Flasche bereitet hat, reagiert stark sauer; sie färbt Lakmuspapier intensiv und dauernd rot. Die saure Reaktion kann also nicht von Kohlensäure, sondern sie mufs von *freien Stickstoffsäuren* herrühren.

Hält man die Thatsache fest, dafs bei der Verbrennung des Leuchtgases *saure Dämpfe* der Stickstoffsäuren auftreten, so wird man es leicht erklärlich finden, warum der kohlensaure Kalk, der Ätzkalk und alle basischen Substanzen beim Anfeuchten und Trocknen in einem Gastrockenschrank Salpetersäure enthalten. Das Auftreten dieser sauren Dämpfe erklärt in gleicher Weise die Gegenwart der Stickstoffsäuren in den meisten Oxyden und Oxydhydraten, welche auf nassem Wege bereitet sind, und die oft gänzliche Abwesenheit derselben in neutral reagierenden Substanzen.

Die alkalischen Körper müssen sich gegen die sauren Dämpfe ganz ähnlich verhalten, wie gegen die freie Kohlensäure der atmosphärischen Luft. Wie Barytwasser und Kalk an der Luft sich schnell

mit einem Überzug von kohlensaurem Salz bedecken, so werden dieselben Substanzen, falls die Atmosphäre freie Stickstoffsäuren enthält, dieselben in gleicher Weise und noch energischer an sich ziehen, so dafs selbst aus kohlensaurem Kalk die Kohlensäure ausgetrieben wird.

Diese Erklärung ist um so wahrscheinlicher, als die Stickstoffsäuren bei der Verbrennung durchaus nicht etwa in äufserst geringer Menge auftreten. Schon ein Versuch von wenig Sekunden Dauer, wie er oben beschrieben wurde, reicht hin, um die intensivste Reaktion mit Diphenylamin zu erzielen. Demgemäfs mufs die Menge der Säuren, wenn nur *eine* Gasflamme nur wenige Stunden brennt, so beträchtlich sein, dafs sich die Säuren in einem grofsen Raum verbreiten können und überall sich da besonders anhäufen werden, wo ihnen Gelegenheit zur chemischen Verbindung gegeben ist. So werden vorzugsweise alkalische Substanzen einen Anziehungsherd für sie abgeben, aber sie werden auch in anderen Gegenständen des Raumes, wo die Verbrennung stattfand, nachweisbar sein. Vor allem werden sie sich auch dem Wasser zumischen und überhaupt an feuchten Stellen niederschlagen, weil sie grofse Verwandtschaft zum Wasser haben, was durch die Leichtlöslichkeit der Salpetersäure in Wasser angezeigt wird.

Alle diese Vermutungen werden durch die Thatsachen bestätigt.

Die Stickstoffsäuren sind fast überall gegenwärtig, und sie haften an den verschiedensten Gegenständen nicht nur in chemischen Laboratorien, sondern auch in allen Wohnräumen und überall, wo Verbrennungen stattfinden.

Die Wände der Zimmer, bestaubte Glasgefäfse,[1]) bestaubte Gegenstände der mannigfachsten Art enthalten an ihrer Oberfläche die Stickstoffsäuren. Man weist sie sicher nach, wenn man mit einer möglichst geringen Menge Wasser die Oberfläche der Gegenstände abspült und die Flüssigkeit mit Diphenylamin untersucht. Wasser, welches in einer flachen Schale in einem solchen Raum

---

1) Eine ähnliche Beobachtung machte Schönbein, indem er angiebt, dafs der weifse Beschlag auf Glasoberflächen, namentlich matten, in Glasmagazinen, mit verdünnter Schwefelsäure und Jodkalium-Stärkekleister geprüft, diesen auf das augenfälligste bläut. Vgl. Annal. d. Chem. u. Pharm. *125*. S. 40.

sich befindet, enthält in kurzer Zeit nachweisbare Mengen, während Wasser im Freien aufgestellt frei davon bleibt oder nur Spuren anzieht.[1]) In Ätzkalk *durch Glühen vor dem Gebläse* aus oxalsaurem Calcium dargestellt finden sich immer nachweisbare Mengen, und jede alkalische Pflanzenasche enthält Salpetersäure, wenngleich die Pflanzensubstanz vollkommen frei davon war. Bodenarten der verschiedensten Art, welche ursprünglich keine Spur Salpetersäure enthielten, zeigen deutliche Mengen, wenn sie an der Luft in einem geschlossenen und zeitweise beleuchteten Raum getrocknet wurden, sie enthalten verhältnismäfsig gröfsere Mengen, wenn das Austrocknen in einem Gastrockenschrank beschleunigt worden war.

Es entsteht jedoch nicht nur bei Verbrennung von Leuchtgas Stickstoffsäure, sondern auch bei Verbrennung der verschiedensten anderen Substanzen. Doch ist die Menge der gebildeten Säure in einer bestimmten Zeiteinheit bei Verbrennung aller Körper, welche ich untersucht habe, viel geringer, als bei Verbrennung von Leuchtgas. Ich werde auf die diesbezüglichen Versuche und die dabei zu beobachtenden Erscheinungen an anderer Stelle zurückkommen und hiernächst auf Grund der gewonnenen Erfahrungen versuchen, die sich widersprechenden Versuchsresultate zu erklären, welche verschiedene Autoren hinsichtlich der Bildung der salpetrigen Säure bei der Verdunstung von Wasser oder bei Gegenwart von kohlensaurem Kalk erhalten haben.

VIII. Erklärung der Beobachtungen, welche für die Bildung von Ammoniumnitrit bei der Wasserverdunstung zu sprechen scheinen.

Durch die beschriebenen Versuche und Beobachtungen sind wir zu der Überzeugung gelangt, dafs bei der Verbrennung eine nicht unerhebliche Menge von Stickstoffsäure gebildet wird, dafs insbesondere bei der Verbrennung von Leuchtgas eine lokale Anhäufung freier Stickstoffsäuren möglich ist, und dafs die Wahrscheinlichkeit nahe liegt, beim Austrocknen von Oxydhydraten, Oxyden und Karbonaten finde eine Anziehung der Säuren durch diese Körper aus den Verbrennungsprodukten statt. In unserem speziellen Falle, beim Austrocknen im Trockenschrank, können die Gase leicht in

---

1) Warington hat bereits auf diesen Umstand sowie auch darauf aufmerksam gemacht, dafs Wasser *durch Verdunstung über Spiritus oder Gas* salpetersäurehaltig wird. Vgl. Chem. Cbl. 1881.

das Innere des Trockenraumes kommen durch die Fugen der Thüre und beim Öffnen des Schrankes, da ein vom Boden des Schrankes aufsteigender Luftstrom sich immer längs den Wandungen hinzieht. Weil aber die Menge der in den Trockenschrank zugeführten Luft von manchen Zufälligkeiten abhängig ist (von der Stellung der Lampen, der Häufigkeit des Öffnens etc.), so wird auch die eingangs des vorigen Paragraphen erwähnte Beobachtung erklärlich, dafs innerhalb des Trockenraumes die Menge der Stickstoffsäuren nicht die gleiche ist, sondern in der gleichen Zeit manchmal gröfsere Mengen, manchmal geringere aus dem Trockenraum aspiriert werden können.

Es ist demgemäfs selbstverständlich, dafs die *Konstruktion des Trockenschrankes* gleichfalls von wesentlichem Einflufs auf die Anwesenheit von Salpetersäure in den Präparaten sein mufs. Und wenn die Verbrennungsprodukte, die überall und besonders in jedem geschlossenen Raum vorhanden sein müssen, wo zum Zweck der Beleuchtung oder aus anderen Gründen Verbrennungen unterhalten werden, die Ursache für die Anwesenheit der Stickstoffsäuren in den alkalischen Substanzen sind, so folgt weiter, dafs bei Aufbewahrung dieser Körper in Räumen, wo keine Verbrennungen stattfinden, frei von Stickstoffsäuren bleiben müssen. Wir haben den Beweis hierfür bereits in früheren Versuchen geliefert, in denen auch bei monatelanger Einwirkung von Luft oder Ammoniak im abgeschlossenen Raum weder Salpetersäure noch salpetrige Säure gebildet wurden.

Wenn man wirklich die Anwesenheit der Stickstoffsauren in alkalischen Substanzen in letzter Linie auf Verbrennungserscheinungen (bezw. auf die Gegenwart salpetersäurehaltigen Staubes) zurückführen mufs, so kann der Nachweis nicht schwer fallen, dafs *bei Verdunstung von Wasser* und bei Gegenwart alkalischer Substanzen weder eine Bindung des Stickstoffes, noch eine Oxydation des Ammoniaks stattfindet. Man mufs nur die Verdunstung in einem Raum vornehmen, wo längere Zeit keine Verbrennungen stattfanden, und wo auch salpetersäurehaltiger Staub nicht den Versuch stören kann.

In einem solchen Raum wurden Verdunstungs-Versuche in zweifacher Weise ausgeführt. Zuerst brachte ich auf Uhrgläser 5—10 g reinen kohlensauren Kalk, benetzte denselben mit wenig Wasser und liefs dann durch den Einflufs der direkten Sonnen-

strahlen das Wasser abdunsten. In einem besonderen Versuch wurde Wasser für sich auf diese Weise der Verdunstung überlassen. Nach mehreren Stunden wurden Wasser und kohlensaurer Kalk untersucht und vollkommen frei von Salpetersäure befunden.

Um auch die Verdunstung bei höherer Temperatur und mit gröfseren Quantitäten vornehmen zu können, wurden grofse Sandbäder erhitzt, dann wurde der heifse Sand in das Versuchszimmer[1]) oder ins Freie gebracht und auf den Sand die Porzellanschalen mit Wasser und kohlensaurem Kalk gestellt. Es wurden nun 50 g Calciumkarbonat und 50—100 ccm Wasser verwendet, und auch wieder Wasser für sich eingedunstet. Durch öfteres Wechseln der Sandbäder gelingt es leicht, die Versuche auf beliebig lange Zeit auszudehnen und den Kalk ganz oder teilweise auszutrocknen. Trotz mannigfacher Abänderung der Versuche und trotz wiederholter Abdunstung fanden sich jedoch in allen diesen Fällen die Stickstoffsäuren nicht mehr ein.

Durch diese Versuche erscheint es aufser Zweifel gestellt, dafs überall, wo sich in alkalischen Substanzen Stickstoffsäuren beim Befeuchten und Austrocknen eingefunden hatten, dieselben nicht durch Verdunstung oder auf andere Weise aus atmosphärischen Stickstoff oder Ammoniak sich gebildet haben, sondern aus salpetersäurehaltiger Atmosphäre angezogen worden sind.

Der Fundamentalversuch von SCHÖNBEIN.

Wenn man sich die Umstände ins Gedächtnis zurückruft, unter welchen Schönbein seinen Fundamentalversuch über die Bildung von Ammoniumnitrit bei der Verdunstung des Wassers anstellte und wenn man die von uns erwiesene Thatsache damit zusammenhält, dafs eine *lokale Anhäufung freier Stickstoffsäuren* bei der Verbrennung von Gas stattfindet, so wird die Vermutung zur Gewifsheit: bei Schönbeins Fundamentalversuch ist die gefundene salpetrige Säure *nicht durch Verdunstung* sondern *durch Verbrennung* entstanden. Die Anordnung des Versuchs war die, dafs eine Gas- oder Weingeistflamme einen Tiegel erhitzte und über den erhitzten Tiegel eine Glasflasche gehalten wurde. Der von dem

1) Durch Befeuchten des Bodens und der Wände und durch Umherspritzen von Wasser wird der in der Luft eines Zimmers befindliche Staub zum gröfsten Teil entfernt.

erhitzten Tiegel aufsteigende Wasserdampf wurde in der Glasflasche kondensiert und auf Ammoniumnitrit untersucht. In den meisten Fällen mufsten sich auf diesem Wege die durch Verbrennung entstandenen Stickstoffsäuren mit dem Wasserdampf mischen; und war einmal Wasserdampf in der Flasche kondensiert, so übte das flüssige Wasser überdies eine grofse Anziehungskraft auf die sauren Dämpfe aus.

Es ist auch erklärlich, warum Schönbein nicht immer die gleichen Resultate erhielt. Denn 1. sind dieselben vorzugsweise von dem Luftzug abhängig, der an der Versuchsstelle herrscht; ein lebhafter, nach anderer Richtung als nach der Flasche gerichteter Luftzug konnte die Säuren ganz oder teilweise fortführen; 2. mufste bei Anwendung von Weingeist der Versuch viel unbefriedigender ausfallen, als beim Erhitzen mit Leuchtgas, weil letzteres viel gröfsere Mengen Stickstoffsäure erzeugt; 3. konnte bei Ausführung des Versuches mit einer *ganz schwach rufsenden* Leuchtgasflamme oder mit unreinem Weingeist wieder ein ganz negatives Resultat erzielt werden, weil durch die übrigen Verbrennungsprodukte die Wirkung des Schönbeinschen Reagens ganz aufgehoben werden konnte.

Wenn man heute den Schönbeinschen Fundamentalversuch unter Anwendung der neuen Reagenzien und mit Leuchtgas wiederholt, *so gelingt er fast immer,* und zwar am zuverlässigsten, wenn man *den Tiegel und die Wasserverdunstung ganz aus dem Spiel läfst,* was uns wohl über die Herkunft der Stickstoffsäuren eine unzweifelhafte Aufklärung gewährt.[1]) — Dafs sich neben der salpetrigen Säure auch oft Ammoniak nachweisen liefs,[2]) kann nicht Wunder nehmen, weil Ammoniak schon fertig gebildet überall in der Luft vorkommt, und sich deshalb gleichfalls dem Kondensations-Wasser zumischen konnte, um so mehr, als die bei der Verbrennung auftretenden freien Säuren das freie Ammoniak der Atmosphäre anziehen mufsten.

Die Versuche Schönbeins im grofsen mit der kupfernen Destillationsblase mufsten dann gut gelingen, wenn im Versuchsraum einige Leuchtgasflammen brannten oder gebrannt hatten; sie mufsten besonders im Winter sehr befriedigende Resultate liefern wegen der durch die Beleuchtung erzeugten Anwesenheit verhältnismäfsig gröfserer Mengen von Stickstoffsäuren im Staub des Versuchsraums.

---

1) Siehe den Versuch Seite 243.

2) In vielen Versuchen von Zabelin war dies nicht der Fall.

Im anderen Fall mufsten sie aber auch negative Resultate liefern, da die sich kondensierenden Wasserdämpfe keine Salpetersäure aus der Luft anziehen konnten.

Aber auch *alle anderen Versuche und Beobachtungen, welche für die Theorie der Ammoniumnitritbildung bei der Verdunstung des Wassers sprechen* (vgl. sub II), erklären sich durch die Anziehung der salpetrigen (Salpeter-) Säure aus der Luft. Schliefst man diese Möglichkeit aus, so gelingt es, die Versuche, auf welche so viel Gewicht gelegt wurde, unter ganz unbedeutenden Abänderungen auszuführen, ohne dafs jemals Nitritbildung sich einstellt.

1. Dafs Wasser in einer offenen Porzellanschale, im Freien aufgestellt, nur Spuren von salpetriger Säure enthält, während im Verlauf der gleichen Zeit es in einem Zimmer, wo Gaslampen brennen, verhältnismäfsig beträchtliche Mengen anhäuft, haben wir bereits angeführt. Der Grund hiervon ist darin zu suchen, dafs im Freien wegen der beständigen Luftzirkulation eine lokale Anhäufung der Stickstoffsäuren nicht möglich ist. Dafs sich auch im Freien Spuren von Salpetersäure dem Wasser zumischen, kann nicht wundern, da geringe Mengen hiervon in der Atmosphäre immer enthalten sind. — Wenn man die Porzellanschale bedeckt, so können sich selbstverständlich nur viel geringere Mengen der Stickstoffsäuren dem Wasser sich beimischen, ebenso wie Baryt oder Kalkwasser in bedeckten Gefäfsen durch die Kohlensäure der Luft weniger schnell getrübt wird.

Stellt man den Versuch so an, dafs man die Porzellanschale mit Wasser unter eine Glasglocke stellt, und das Wasser durch gleichzeitig darunter gebrachtes Phosphorsäureanhydrid oder durch (öfters zu erneuende) konzentrierte Schwefelsäure zur Verdunstung bringt, so findet man, dafs durch Verdunstung keine Spur salpetriger Säure entsteht.

2. Den Versuch mit den zwei Streifen Filtrierpapier (s. S. 223) hat neuestens Scheurer-Ketsner wieder für einen untrüglichen Beweis der Nitritbildung bei der Wasserverdunstung erklärt. Dieser Versuch ergiebt ein vollkommen negatives Resultat, wenn der angefeuchtete Streifen in einem *bedeckten* Glascylinder aufgehängt wird, auf dessen Boden ein wasseranziehendes Mittel (konzentrierte Schwefelsäure, Kaliumhydrat etc.) sich befindet, um die Verdunstung zu beschleunigen.

3. Die allmählige Zerstörung des Kühl-Zinkrohres an den

Destillationsapparaten und die Anwesenheit der Stickstoffsäuren im Verdampfungsrückstand grofser Mengen von Wasser ergeben sich als notwendige Folge aus der Anziehung der freien bei der Verbrennung gebildeten Stickstoffsäuren durch das Wasser.

4. Nach den Versuchen von Zabelin[1]) soll nur bei einer Temperatur von 50—70° durch Verdunstung von Wasser Ammoniumnitrit sich bilden, dasselbe sich dann aber auch alsbald zersetzen, wenn die Verdunstung unter der Luftpumpe bewirkt wird. Es mufs indes bemerkt werden, dafs Zabelin unter Anwendung von reinem Wasser bei seinen sorgfältig ausgeführten Versuchen *niemals irgend erhebliche Mengen,* höchstens Spuren von Ammoniumnitrit nachweisen konnte.

Da Zabelin von der Richtigkeit der Schönbeinschen Versuche fest überzeugt war,[2]) so hat er aus dieser Thatsache nicht den notwendig sich ergebenden Schlufs gezogen, dafs eben Ammoniumnitrit bei der Verdunstung von Wasser *für sich* nicht gebildet wird. Zabelin hat nur dann *Ammoniak* in nachweisbarer Menge aufgefunden, wenn er den Versuch in gleicher Weise bei Gegenwart von Leinwand und Schnitzeln von Filtrierpapier ausführte; *salpetrige* Säure war aber auch in diesen Fällen nur in Spuren nachzuweisen und niemals eine schnelle Bläuung mit Jodkaliumstärke zu erzielen. Ich glaube, dafs diese äufserst geringen Mengen von salpetriger Säure sehr gut durch das öftere Eindringen der Luft in den Apparat aus der Laboratoriums-Atmosphäre stammen konnten. Das Ammoniak dürfte doch im Papier oder der Leinwand sich befunden haben, da die Allgegenwart desselben schon von mehreren Chemikern nachgewiesen worden ist.

5. Jeannels Beobachtung, dafs beim Anfeuchten und Austrocknen von kalkhaltigem Boden salpetrige Säure gebildet wird, erklärt sich aus den angeführten zahlreichen Versuchen, und sie berechtigt keineswegs zu der Annahme, dafs der atmosphärische Stickstoff bei der Bildung beteiligt ist.

Dasselbe gilt von den Angaben, die Cloëz schon vor längerer Zeit gemacht hat[3]) und nach welchen poröse Substanzen (Ziegel-

---

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. *130.* S. 75 ff.

2) Annal. d. Chem. u. Pharm. *130.* S. 76.

3) Compt. rend. S. 41. 955. Die Salpetersäure war wahrscheinlich in den benutzten Ziegelsteinen und im Bimsstein schon vorhanden.

stein, Bimsstein), mit Kaliumkarbonat-Lösung getränkt, eine Bildung von Salpetersäure bewirken sollen, sowie von den Versuchen, welche Frank in jüngster Zeit veröffentlichte.[1]) Frank zog 50 g eines Mergelbodens, welcher anfangs nur 0,73 mg Salpetersäure enthielt, täglich aufs neue mit 1 l kochenden Wassers aus und fand, dafs die Salpetersäure in den Auswaschungen sich zwar nach und nach verminderte, die *in 28 Auszügen* enthaltene Gesamtmenge aber etwa fünfmal soviel betrug, als die ursprüngliche Menge. Auch bei weiterer Behandlung mit Wasser wurde in den Auswaschungen immer noch Salpetersäure gefunden, z. B. in der 49.—53. noch 0,01 mg.

Ebenso hat Frank in *reinem Calciumkarbonat* die Bildung der Salpetersäure in ähnlicher Weise beobachtet. Aus seinen Versuchen schliefst Frank, dafs der Stickstoff der Luft in Salpetersäure oxydiert worden sei. Man erkennt jedoch aus seinen Angaben die Analogie mit Jeannels Versuchen sowie mit unseren eingangs beschriebenen Beobachtungen, so dafs ohne weiteres dieselben Ursachen für die Erscheinung angesprochen werden müssen, wie wir sie durch zahlreiche Versuche erkannt haben. Überdies hat Plath[2]) den diesbezüglichen Versuch von Frank in ganz derselben Weise wiederholt, ist aber zu einem negativen Resultat gekommen. Plath benützte reine Schlämmkreide und nahm die Verdunstung an einem staubfreien Ort vor.

Nachdem die Ursachen für die Anwesenheit der Salpetersäure im Calciumkarbonat bekannt sind, wird man leicht begreifen, wie Frank und Plath unter anscheinend vollkommen gleichen Umständen zu ganz entgegengesetzten Resultaten kommen konnten.

IX. Die Nitrifikation des Ammoniaks durch den Boden an und für sich.

In neuester Zeit hat Frank sehr merkwürdige Beobachtungen gemacht und daraufhin Theorieen über die Salpetersäurebildung in der Natur aufgestellt, bezw. bestehende Theorieen verworfen.

Frank[3]) ist der Ansicht, dafs der Boden selbst *ähnlich wie*

---

1) Dtsch. landw. Presse 14. S. 109; nach Plath Landw. Jahrb. 1887. S. 903.

2) Landw. Jahrb. 1887. S. 891.

3) Berichte d. deutsch. botan. Gesellsch. IV. Bd. S. CIV unten und CVII.

Platinschwamm die Eigenschaft habe, Ammoniak in Salpetersäure überzuführen, und begründet seine Ansicht mit höchst eigentümlichen chemischen Experimenten. Seine Versuchsanstellung ist die, dafs er *humosen Kalkboden* in verschiedenen Quantitäten zu einer verdünnten Chlorammoniumlösung (8 mg in 100 ccm Wasser) bringt und nun beobachtet, *wie rasch das Ammoniak aus der Lösung verschwindet.* Er nimmt an, dafs das verschwundene Ammoniak in Salpetersäure umgewandelt worden ist, hat aber in keinem Versuch konstatiert, dafs die *dem verschwundenen Ammoniak aequivalente Menge Salpetersäure auch wirklich entstanden ist.* Die Nitrifikation „konnte man in dem Boden sehr gut beobachten," sagt Frank,[1] „indem man einfach das Verschwinden des Ammoniaks konstatierte. Man kann mit dem Nesslerschen Reagens sehr gut das Ammoniak bis auf die letzten Spuren nachweisen, und es zeigte sich da, dafs die Energie, mit welcher der Erdboden *nitrifiziert* (!) im hohen Grade von der Menge des Bodens abhängig ist, die man in die gleiche Flüssigkeit bringt. Ich (Frank) habe also in verschiedene Gefäfse mit gleichen Mengen gleicher Lösung einmal 100 g Boden, dann 50 g, 1 g, 1 dg, 1 cg Boden gebracht und zwar zu gleicher Zeit, und nun geprüft, wie schnell es überhaupt geht und wann man erwarten kann, dafs die Nitrifikation in Aktion tritt. Da war es *aufserordentlich auffallend*, wie die Energie, mit der *nitrifiziert* wird, mit der abnehmenden Menge des angewandten Bodens geringer wird. Bei 100 g war schon nach 5 Tagen nicht die Spur von Ammoniak mehr vorhanden, bei 50 g war nach der nämlichen Zeit nur noch eine verschwindende Spur von Ammoniak mehr vorhanden. Bei 10 g war noch ein wenig da, bei 1 g ungefähr die Hälfte des ursprünglichen Ammoniaks, bei 1 dg war keine Abnahme bemerkbar, bei 1 cg auch nicht. Nun wurde also schrittweise nach weiteren Tagen immer weiter untersucht, und da zeigte sich, dafs nur immer je nach der vorhandenen Bodenmenge das Ammoniak verschwunden war."

Die Darstellung dieses Frankschen Versuches glaubte ich wörtlich anführen zu müssen, weil in den eigenen Worten des Verfassers füglich die Verurteilung des Versuchs erkannt wird.

---

1) Deutsche Medizinalzeitung 1886. Nr. 100 und 101.

In dem Versuch *mufste* ja das Ammoniak durch humushaltigen Kalkboden verschwinden, weil es durch den Humusboden absorbiert von dem kohlensauren Kalk überdies verflüchtigt wird. Es *mufste* um so schneller verschwinden, je mehr Boden zum Versuch genommen wurde, weil die Absorption des Ammoniaks nach einer grofsen Anzahl vorliegender Versuche ungefähr der Menge des verwendeten Bodens proportional ist, also um so mehr Ammoniak gebunden wird, als Boden mit ihm in Berührung kommt.[1]) Die Erscheinung, welche Frank hier beobachtet hat, zeigt also durchaus nichts Wunderbares; sie beweist nicht das Geringste für eine Nitrifikation durch den Boden für sich. Einen anderweiten, gleichfalls charakteristischen Versuch hat Frank zur Stütze seiner Theorie in der Weise ausgeführt, dafs er (behufs Nitrifizierung) den Kalkboden mit Chlorammoniumlösung kochte. Auch hier verschwand zum Erstaunen Franks das Ammoniak, und es mufste sich nach seiner Meinung gleichfalls in Salpetersäure umgewandelt haben. Dieselbe merkwürdige Eigenschaft zeigte der ausgeglühte Kalkboden. Es scheint Frank unbekannt gewesen zu sein, dafs kohlensaurer Kalk in der Hitze, und Ätzkalk in der Kälte alle Ammoniaksalze vollständig zersetzt; sonst hätte er das Verschwinden des Ammoniaks für selbstverständlich halten müssen und wäre nie zu der Annahme gekommen, dafs hier ein Nitrifikationsprozefs vorliegen könne.

Auf Grund dieser chemisch mangelhaften Versuche war Frank zu irgend einem Schlufs über die Nitrifikation im Boden nicht berechtigt.

Die weitere Angabe Franks aber, dafs im Boden keine nitrifizierenden Organismen vorhanden sind, erklärt sich, glaube ich, leicht dadurch, dafs der von F. benützte Boden ein *Waldboden* war. Durch eine grofse Anzahl von Versuchen habe ich in einer früheren Arbeit[2]) gezeigt, dafs *im Waldboden* keine oder nur geringe Spuren von Salpetersäure nachzuweisen sind, und ich habe diese Thatsache durch weitere Beobachtungen in den verschiedensten Waldgebieten und auf den verschiedensten Bodenarten im Spessart, Hauptsmoorwald bei *Bamberg,* Frankenjura (bei *Treuchtlingen*) durchaus bestätigt gefunden. In jener Arbeit habe ich auch die Ver-

---

1) Vgl. besonders Weinhold in Landw. Vers.-Stat. Bd. IV. 308.

2) Landw. Vers.-Stat., 1879, Bd. XXXIII, S. 247.

mutung ausgesprochen und zu begründen versucht, dafs der Waldboden im allgemeinen den Salpetersäure erzeugenden Organismen keinen passenden Wohnsitz bietet.[1])

Wenn es also Frank nicht gelang, einen Salpeterpilz aus Waldboden zu isolieren, so dürfte darin eine Bestätigung meiner chemischen Untersuchungen liegen, diese Thatsache jedoch auch nicht zu ganz allgemeinen Schlufsfolgerungen über Salpeterbildung berechtigen.

Trotzdem habe ich eine Reihe von Versuchen mit mehreren Bodenarten angestellt und glaube durch dieselben die Unrichtigkeit der Frankschen Theorie *nach der chemischen Seite* hin aufser Zweifel zu stellen.

Die verwendeten Bodenarten waren sämtlich Waldböden, wie bei Frank, und entweder vollkommen frei von Salpetersäure oder sie enthielten doch nur beim Trocknen an der Luft aufgenommene Spuren.[2])

100 g der betreffenden lufttrockenen Substanz wurden mit der Chlorammoniumlösung, wie sie Frank benützt hatte, (8 mg Chlorammonium in 100 ccm Wasser) übergossen und damit unter öfterem Umschütteln digeriert.

Die Menge der Chlorammoniumlösung betrug in fast allen Fällen 100 ccm, nur beim Moorboden 250 ccm und bei einem humosen Kalkboden 150 ccm wegen des gröfseren Wasserfassungsvermögens.

Nach je 2, später nach je 4 Tagen wurden einige Kubikcentimeter der überstehenden Flüssigkeit abfiltriert und mit Nesslers Reagens, mit Diphenylamin und mit salzsaurem Naphtylamin und Sulfanilsäure geprüft. Die Versuchsböden waren:

1. humoser Lehmboden, durch Verwitterung aus Granit entstanden von einem Fichtenwald bei *Nittenau* in der Oberpfalz;
2. humoser Lehmboden (4 pCt. Humus), tertiärer Lehm aus einem Fichtenwald bei *Bruck* in Oberbayern;
3. *thoniger Lehmboden* ohne Humus, aus dem Lias von einem Fichtenbestand des Hauptmoorwaldes bei *Bamberg;*
4. *sandiger Lehmboden* humushaltig, Verwitterung von Buntsandstein, aus einem Buchenwald im Spessart bei *Lohr* in Unterfranken;

---

1) A. a. O. S. 294 ff, und S. 298.

2) Nur Boden 11 und 12 waren nicht Waldböden.

5. *lehmiger Sandboden*, humushaltig. Verwitterung von Keupersandstein, aus einem Kiefernbestand des Reichswaldes bei *Nürnberg;*
6. derselbe Boden ohne Humus aus einer Tiefe von ca. 1 m unter der Bodendecke entnommen;
7. *Sandboden*, Verwitterung eines Lias-Sandsteines (Unter-Lias), aus dem Hauptsmoorwald bei *Bamberg*, humushaltig mit 1,5 pCt. Thon;[1])
8. *Sandboden* unfruchtbarer Alluvialsand, Flugsand mit 1,4 pCt. Thon, gleichfalls vom Hauptsmoorwald;
9. *Kalkboden* aus dem weifsen Jura, thon- und humushaltig von einem Buchenwald bei *Treuchtlingen* in Mittelfranken;
10. *Kalkboden* fast humusfrei, aus dem Alluvium bei *München;*
11. *Moorboden* von *Aibling* in Oberbayern.

Der Kalkboden No. 10 und der Moorboden mufsten vor der Verwendung erst mit Wasser völlig ausgewaschen werden, weil dieselben durch längeres Stehen bei Zutritt der Laboratoriumsluft so viel Salpetersäure angehäuft hatten, dafs ihre wässerige Lösung, im angegebenen Verhältnis bereitet, intensiv gegen Diphenylamin reagierte.

Die qualitative Prüfung der zugesetzten Chlorammoniumlösung ergab nun bei den beschriebenen Bodenarten folgendes Resultat:

Der thonige Lehmboden (3), der humose Kalkboden (9) und der Moorboden hatten schon nach 2 Tagen fast alles Ammoniak der Lösung zum Verschwinden gebracht, indem das Nesslersche Reagens nur mehr eine schwach gelbliche Färbung mit Filtrat erzeugte.

Die gleiche Erscheinung zeigte sich, aber erst nach 4—8 Tagen, bei den zwei humosen Lehmböden und dem thonarmen Kalkboden.

Diese sämtlichen Bodenarten, nach 8 und 14 Tagen geprüft, hatten jedoch die letzte Spur von Ammoniak der Chlorammoniumlösung nicht entziehen können und in einzelnen derselben (Boden 1 und 2), welche längere Zeit stehen blieben, waren immer noch dieselben Spuren von Ammoniak nach dreimonatlicher Einwirkung der Lösung nachzuweisen.

Die Flüssigkeit bei dem sandigen Lehmboden aus dem Spessart hatte nach 8 Tagen ungefähr die Hälfte des vorhandenen Ammoniaks verloren, und ebenso war durch den humosen Sandboden des Reichswaldes eine gewisse Menge Ammoniak in gleicher Zeit

---

1) Nach Schlösings Methode bestimmt.

zum Verschwinden gebracht worden, soweit man dies aus der Menge des durch Nesslers Reagens erzeugten Quecksilberniederschlags überhaupt beurteilen konnte. Bei den drei übrigen Sandböden dagegen hat eine deutlich wahrnehmbare Abnahme des zugesetzten Ammoniaks nicht konstatiert werden können.

Die Prüfung auf salpetrige Säure und Salpetersäure in den betreffenden Flüssigkeiten zeigte indes, dafs *von keinem einzigen der Versuchsböden das verschwundene Ammoniak in Nitrit oder Nitrat verwandelt worden ist.* Denn weder mit Diphenylamin noch mit der Naphtylamin-Probe konnte eine Reaktion erhalten werden.

Es war mithin in allen Fällen, wie nach dem dermaligen Stand der Wissenschaft zu erwarten war, das Ammoniak nicht nitrifiziert, sondern absorbiert worden, und dasselbe mufs der Fall gewesen sein bei den meisten Versuchen, welche Frank über das Verschwinden des Ammoniaks durch einen humushaltigen Kalkboden mitteilt.[1])

Wie das Verschwinden des Ammoniaks mit der Absorptionskraft des betreffenden Bodens im Zusammenhang steht, kann man deutlich aus der Absorptionsgröfse erkennen, welche ich bei sämtlichen Bodenarten nach dem Verfahren von Knop[2]) bestimmt habe. Es kann daraus zugleich ersehen werden, dafs aus einer konzentrierteren Chlorammoniumlösung und bei Anwesenheit von kohlensaurem Kalk eine gröfsere Menge Ammoniak selbst von Sandböden zum „Verschwinden" gebracht werden kann, als dies bei den Versuchen Franks der Fall war.

Die auf folgender Seite stehende Tabelle zeigt in der ersten Kolumne die „Absorptionsgröfsen" für Ammoniak. Diese Gröfse drückt bekanntlich das Volum gasförmigen Stickstoffes (gemessen bei 0^0 und 760 mm Bar.) aus, welches von 100 g des betreffenden Bodens in Ammoniakform während 48 St. absorbiert wird.[3])

Die zweite Kolumne zeigt das Gewicht des Ammoniaks an,

---

1) In einzelnen Versuchen, bei welchen Frank fand, (immer mit Nesslers Reagens) dafs das Ammoniak wirklich verschwunden und nicht absorbiert war, hatte er es durch Kochen der Chlorammoniumlösung (Sterilisierung) mit dem Kalkboden ausgetrieben. S. o.

2) Ztschr. f. anal. Chemie *13*. S. 101 u. Landw. Vers.-Stat. *17*. S. 85.

3) Aus 200 ccm Chlorammoniumlösung enthaltend 0,9616 Chlorammonium oder 200 ccm Stickstoffgas.

welches von 100 g Boden in 48 St. aufgenommen wurde. Von 6 Bodenarten wurde nach 7 Tagen nochmals die Ammoniakflüssigkeit untersucht, und es zeigt die dritte Kolumne die während 9 Tagen absorbierte Quantität Ammoniak an.

Boden No. (S. 254)	Bodenart	Absorptions-Gröfse	Von 100 g Boden wurden absorbiert Ammoniak NH_3	
			in 48 St. Milligramm	in 9 Tagen Milligramm
11	Moorboden	128,4	195,6	213,2
9	humoser Kalkboden	127,4	194,0	199,2
3	thoniger Lehm	117,6	179,1	180,3
1	Lehmboden	62,0	94,4	—
2	Lehmboden	51,9	79,1	—
4	sandiger humoser Lehm	34,8	53,0	—
10	Kalkboden arm an Thon und Humus	17,4	26,5	28,9
5	lehmiger Sandboden	10,4	15,8	—
8	Sandboden	6,4	9,75	12,5
6	Sandboden	5,4	8,2	—
7	Sandboden	4,6	7,0	7,0

Aus diesen Zahlen geht hervor, dafs unter den obwaltenden Umständen selbst der ärmste Sandboden (Nr. 6, 7, 8) eine gröfsere Menge Ammoniak aus einer Chlorammoniumlösung „verschwinden" lassen kann, als dies bei Franks Versuchsboden unter anderer Versuchsanstellung der Fall war. Denn die Chlorammoniumlösung von Frank enthielt nur 8 mg Chlorammonium = 2,5 mg Ammoniak in 100 ccm.

Dafs trotz der grofsen Menge von Ammoniak, welche die besseren Böden unlöslich machten, von einer Nitrifikation keine Spur sich zeigte, braucht kaum erwähnt zu werden.

X. Einige Nutzanwendungen.

Hinsichtlich des *Nachweises* sehr geringer Mengen Salpetersäure (salpetrigen Säure) ist es von Wichtigkeit, dafs die *Reagenzien* selbst, Diphenylamin, Brucin und vielleicht noch andere, Salpetersäure enthalten können, die sie beim Trocknen aus der Luft aufgenommen haben. Besonders das Brucin habe ich in mehreren Präparaten so stark salpeterhaltig gefunden, dafs *reine Schwefelsäure* (mit reinem Diphenylamin geprüft) eine intensive

Rotfärbung mit einem Körnchen des Brucins veranlaſste. Benutzt man solche Präparate beim Nachweis von Spuren von Salpetersäure — und um diese handelt es sich häufig bei Versuchen mit Pilzen, beim Nachweis im Wasser etc. —, so muſs man zu irrtümlichen Ergebnissen kommen. Da das Diphenylamin gewöhnlich in groſser Verdünnung angewendet wird, so ist hier die Gefahr einer Täuschung sehr gering; ich glaube aber doch, daſs die verschiedenen Angaben über die Empfindlichkeit dieses Reagens bei sonst gleicher Versuchsanstellung auf einen etwaigen Gehalt von Salpetersäure zurückzuführen sind. Denn es ist klar, daſs das Reagens viel empfindlicher sein muſs, wenn darin bereits Spuren von Salpetersäure, wenn auch nicht direkt nachweisbare, enthalten sind.[1])

Um ganz reines Diphenylamin und Brucin zu erhalten, muſs man bei der Darstellung die Austrocknung im Gastrockenschrank jedenfalls umgehen. Um salpetersäurehaltiges Diphenylamin zu reinigen, löst man es in Alkohol, fällt mit Wasser wieder aus, filtriert bei bedecktem Trichter und preſst das Präparat entweder zwischen Filtrierpapier trocken oder man trocknet im Vacuum über Schwefelsäure. Brucin reinigt man durch Umkrystallisieren und trocknet unter denselben Bedingungen.

Die gleiche Vorsicht hinsichtlich des Trocknens muſs man selbstverständlich bei Darstellung von Oxyden, Oxydhydraten, Karbonaten etc. anwenden, wenn man dieselben frei von jeder Spur Salpetersäure auf nassem Weg darstellen will. Die Verwendung eines passend konstruierten Trockenschrankes, bei welchem die Verbrennungsprodukte nicht zu den Präparaten gelangen können, oder die Anwendung von Trockenanlagen (Trockenstuben), bei denen der Wasserdampf, in einem entfernten Raum erzeugt, die Austrocknung bewirkt, gestattet auch die Reindarstellung dieser Präparate im gröſseren Maſsstabe. Bezieht man die Präparate aus Fabriken, wo derartige Veranstaltungen zum Trocknen getroffen sind und nicht der eigentliche Arbeitsraum dazu benützt wird, so wird man sie in der Regel weniger salpetersäurehaltig finden.

---

1) Nach Warington (Chem. News. 51. Bd) gelingt der Nachweis der Salpetersäure noch in einer Lösung von 1 : 10 Millionen, nach Longi (Ztschr. f. anal. Ch.) nur in solchen von 1 : 2,5 Mill., nach Plath (a. a. O) in 1 : 1 Mill. Nach meinen Beobachtungen tritt die Reaction sogleich ein in Lösungen von 1 : 80000. Gegen salpetrige Säure ist Diphenylamin empfindlicher (1 : 7 Millionen.)

Das destillierte Wasser, welches man im Laboratoriumsraum selbst darstellt, um die Wasserdämpfe zugleich zur Heizung von Trockenapparaten zu benützen, enthält häufig geringe Mengen Salpetersäure. Man kann sich ganz salpetersäurefreies darstellen, wie ich mich überzeugte, wenn man im Anschlufs an den Kolben, welcher das destillierte Wasser auffängt, in luftdichter Verbindung eine passende Waschvorrichtung anbringt, um die Luft zu reinigen, bevor sie im Kühlrohr zirkuliert. Jeder Chemiker kann ohne weitere Beschreibung leicht eine derartige Veranstaltung treffen.

Wenn es sich um den Nachweis von Spuren Salpetersäure in einer Flüssigkeit handelt, und diese zuvor noch konzentriert werden mufs, so nimmt man das Abdampfen am besten im Vacuum vor.

Um sicher zu erkennen, ob ein Boden salpetersäurehaltig ist oder nicht, hat man verschiedene Vorsichtsmafsregeln zu beachten. Vor allem darf der Boden vor der Untersuchung weder durch längeres Stehen an der Luft noch im Gastrockenschrank getrocknet werden. Denn der auf die eine oder andere Art getrocknete Boden zieht hierbei immer Salpetersäure aus der Luft an. Besonders Kalk- und Humusböden (Torfböden) findet man nach dem Trocknen beim Prüfen mit Diphenylamin verhältnismäfsig stark salpetersäurehaltig, während sie im frischen Zustand untersucht ganz frei davon waren. Man untersuche deshalb den auf Salpetersäure zu prüfenden Boden entweder sogleich im frischen Zustande am Ort der Probenahme oder man verschliefse die Probe luftdicht und prüfe sobald es thunlich ist. Ein längeres Aufbewahren kann, wie Warington hervorhebt, eine Vermehrung des Salpetersäuregehaltes durch die nitrifizierenden Organismen herbeiführen. In Waldböden habe ich indes auch bei monatelangem Aufbewahren des Bodens unter luftdichtem Verschlufs keine Salpetersäure auftreten sehen. Um die Salpetersäure in Lösung zu erhalten, giebt man 100 bis 200 g Boden auf einen Trichter oder besser in eine unten ausgezogene, mit etwas gewaschener Baumwolle verstopfte Glasröhre, giefst Wasser auf und prüft die ersten 5—10 ccm des Filtrats. Je mehr man Boden verwendet, desto genauer ist selbstverständlich das Resultat.

E. Bréal[1]) hat jüngst eine Methode zum Nachweis geringer Mengen Salpetersäure in Wässern und Bodenarten empfohlen. Er

1) Ann. agron. 1887. Bd. XIII. S. 322 und Cbl. f. Agrik.-Chem. *17*. S. 351.

benützt Streifen reinen Filtrierpapiers, die er zum Teil in das zu untersuchende Wasser oder in die Bodenlösung eintaucht, während das andere Ende sich frei in der Luft befindet. Das Nitrat steigt nach und nach im Papier auf und häuft sich am äufsersten Teile des Papierstreifens, der sich in der Luft befindet, an. Hierauf schneidet man diesen äufsersten Teil in der Länge von 1—2 mm ab, läfst ihn auf einer Glasplatte trocknen und prüft mit Sulfophenol auf Salpetersäure.

Wer mit den zahlreichen früher angeführten Versuchen bekannt ist, erkennt sofort, dafs bei dieser Versuchsanstellung Täuschungen sehr leicht möglich sind, weil das feuchte Filtrierpapier, wie ja schon Schönbein beobachtet hat, nach dem Trocknen an der Luft salpetrige Säure enthält. Die Methode von Bréal dürfte daher nur mit grofser Vorsicht anzuwenden sein.

Bei *Versuchen über Nitrifikation* ist besonders darauf Bedacht zu nehmen, dafs der häufig verwendete kohlensaure Kalk salpetersäurefrei ist, und das Sterilisieren der salpetersäurefreien Böden weder in einem gewöhnlichen Trockenschrank, noch durch Ausglühen vor der Gas- oder Weingeistlampe vorgenommen werden darf. Auch nicht alle Sterilisierungsapparate dürften sich bei solchen Versuchen zum Gebrauch eignen.

Über Schmelzpunkt und chemische Zusammensetzung der Butter bei verschiedener Ernährungsweise der Milchkühe.

Von

ADOLF MAYER.

Die Qualität der Produkte beginnt in der neueren Zeit mehr die Aufmerksamkeit der Agrikulturchemiker auf sich zu ziehen, und mit Recht. Liegt doch in der Qualität der landwirtschaftlichen Produkte häufig die Frage nach der Rentabilität des Betriebes eingeschlossen und dies je länger je mehr. Je stärker der Markt von grofsen Massen bequem erzeugter überseeischer Produkte überschwemmt ist, um so mehr wird die Möglichkeit einer Konkurrenz auf die Erzeugung hervorragender Qualitäten eingeschränkt, und die Hilfswissenschaften der Landwirtschaft haben natürlich von diesem Zeichen der Zeit Nota zu nehmen.

Wohl diesem Winke folgend hat Prof. Märcker in *Halle,* dem wir die Initiative in so vielen Dingen verdanken, unlängst ausgedehnte Düngungsversuche bei Gerste unternommen und angeregt, wobei nicht die Gröfse des Ertrages, die sonst entscheidend zu sein pflegt, sondern die Geeignetheit des Produktes als Braugerste als Mafsstab des Erfolges angenommen wurde, während allerdings bei Zuckerrüben ganz selbstverständlich schon seit langer Zeit auch seitens der Agrikulturchemiker die Qualität die gebührende Berücksicktigung gefunden hatte; aber hier lag die Sache eben wegen des Verkaufs- und Steuermodus ganz auf der Hand. Auch bei Tabak hat das „wie gut“ neben dem „wie viel“ schon seit langer Zeit, hauptsächlich auf die Anregung von Schlösing hin, bei Düngungsversuchen Berücksichtigung gefunden, insofern wenigstens

die Unverbrennlichkeit des Produktes als eine der qualitätsbedingenden Eigenschaften in Betracht gezogen wurde. Im übrigen aber pflegt noch sowohl bei Düngung- und Kulturversuchen wie auch bei Fütterungsversuchen der Mehrertrag mafsgebend zu sein, höchstens dafs man bei Fleisch- oder Milchproduktion auf die relative Zusammensetzung dieser Produkte, d. h. in Wahrheit auf den quantitativen Ertrag an Fett- oder Eiweifsstoffen geachtet hat. Diese Fett- und Eiweifsstoffe selber wieder zu schätzen, lag ganz abseits der bisherigen Forschungsweise. Und doch hoffe ich in dem Folgenden an einem Beispiele zu zeigen, dafs in dieser Richtung schleunigst vorwärts gegangen zu werden verdient; ganz dem entsprechend, wie die *Wageninger* Versuchs-Station auch seit längerer Zeit mit Tabakdüngungsversuchen beschäftigt ist, wobei die durch gewiegte Praktiker beurteilte Qualität (nicht die Verbrennlichkeit allein) als wichtigstes Entscheidungsmoment angesehen wird. Die Schwierigkeit, mit der man häufig über dergl. sachverständige Hilfe verfügt, und noch mehr die Überwindung, welche es vielen Theoretikern kostet, derselben eine so grofse Rolle bei der Entscheidung zuzugestehen, ist wohl die Ursache, dafs in dieser zeitgemäfsen Richtung noch so wenig gethan ist.

Die soeben angedeuteten Gesichtspunkte sollen im vorliegenden Falle angewendet werden auf die Erzeugung verschiedener Butterqualitäten unter dem Einflusse verschiedener Fütterung. Über diesen Gegenstand ist meines Wissens eigentlich nur bekannt, was intelligente Praktiker durch aufmerksame Beobachtung gelegentlich festgestellt haben und ist dementsprechend unvollständig, vage und in verlorenen Aufzeichnungen zerstreut. Da liest man wohl, dafs die Butter bei Ensilagefütterung im Aussehen und Geschmack der Butter nähere, die bei Weidegang erzeugt wird, und sich sehr unterscheide von derjenigen, die mit Trockenfutter erzielt wird, und dergl. mehr; aber das alles zusammen bildet kein systematisches Wissen, auf dem fufsend dem Landwirte mit einiger Sicherheit nützliche Ratschläge gegeben werden können, und ist auch im einzelnen, wie wir bald sehen werden, häufig falsch.

Der praktische Fall, durch welchen ich auf diese Lücke unseres Wissens aufmerksam gemacht wurde, und der wohl geeignet erscheint, die vorige Behauptung ins Licht zu setzen, ist der folgende. Die Butter aus der holländischen Provinz Friesland, der einzigen

niederländischen, aus der noch in erheblichem Mafsstabe nach England ausgeführt wird, ist auf dem englischen Markte sehr viel geringer geschätzt, als die dänische. Seit Jahren ist man damit beschäftigt, die Ursache dieser Minderwertigkeit zu erforschen und womöglich zu beseitigen. Kommissionen von Landwirten und Molkereiverständigen wurden aus Friesland nach Dänemark abgeordnet, um die Frage zu studieren, Meiereikonsulenten aus dem Auslande wurden angestellt und haben die Provinz bereist und Rat erteilt in den Fällen, wo sie etwas zu bessern fanden u. s. w., alles ohne gröfseren Fortschritt, oder wenigstens ohne etwas von der grofsen Preisdifferenz zwischen dänischer und friesischer Ware auf dem Londoner Markte auszugleichen. — Da erhaschte ich eines Tages ein Wort eines Sachverständigen, der die beiden Qualitäten aus jahrelanger eigener Anschauung kannte. Dieser meinte, dafs die friesische Butter durchgehends *weniger fest* sei als die dänische.

Man wird nicht geneigt sein,[1]) dieser einen Eigenschaft so grofses Gewicht in der Preisbeurteilung beizulegen, und es versteht sich ja auch von selbst, dafs sie überall weit zurückstehen wird gegen Wohlgeschmack und Arom, ja selbst vielfach gegen Farbe. Aber man setze den Fall, dafs jene übrigen Eigenschaften in erwünschtem Grade in beiden Sorten vorhanden seien, so kann ich mir gar wohl vorstellen, dass für die Ware, die für grofse Städte bestimmt ist, eine Leichtschmelzbarkeit eine sehr fatale Eigenschaft ist, da ja die Butter daselbst verurteilt ist, tagelang in warmen Läden und anderen Lokalen zu stehen, wobei der Beginn eines Schmelzungsprozesses für das Auge sowohl wie für die Handlichkeit des Produktes und in letzter Linie für die Ausgiebigkeit beim Verfertigen der Butterbrode eine unwillkommene Erscheinung ist.

In jedem Falle war jene Bemerkung für mich der Ausgangspunkt für zahlreiche Bemühungen und dann weiter für die Unternehmung einer ausgebreiteten Untersuchung, welche schliefslich zu Resultaten geleitet haben, die, wie mir scheint, einiges wissenschaftliche Inter-

---

1) Wir selber haben nur in einem ganz vereinzelten Falle friesische Butter in Vergleich mit dänischer untersucht, in welchem Falle allerdings die dänische einen etwas höheren Schmelzpunkt hatte, während zugleich der Gehalt der letzteren an flüchtigen Fettsäuren nicht unbedeutend geringer war. Das Urteil eines gewiegten Praktikers ist aber natürlich entscheidender, als dieser eine Versuch, der übrigens mit jenem in Übereinstimmung ist.

esse, auch in Bezug auf die Frage, aus welchen Körperklassen entsteht das Milchfett, in Anspruch nehmen dürfen und von denen vielleicht auch die Praxis Nutzen ziehen wird.

Zunächst dachte ich die Frage durch die Sammlung von Urteilen von in den praktischen Details der Butterbereitung erfahrenen Männern wenigstens vorläufig zur Entscheidung bringen zu können. Es wurde eine dahin zielende Korrespondenz mit geeignet scheinenden Persönlichkeiten in Friesland und in Dänemark eingeleitet, auch gelegentlich selbst die Grasarten friesischen Weidelandes einer botanischen Analyse unterzogen. Dies alles geschah ohne Erfolg; deshalb sei mir gestattet, über die Besonderheiten dieser Bemühungen rasch hinwegzueilen. Die Sache scheiterte unter anderem daran, dafs die Herren Praktiker mir immer von neuem wieder versicherten, dafs weiche Butter in der Hauptsache durch fehlerhaftes Buttern erzielt werde[1]) und nicht entstehe durch eine oder die andere Fütterung. Es gelang mir nicht ihnen deutlich zu machen, dafs die Weichheit fehlerhaft bereiteter Butter ganz etwas anderes ist, als die eines konstitutionell verschiedenen Butterfettes, dafs Fütterung auf diese zweite von Einflufs sein kann, nicht aber die Butterbereitung, welche das Butterfett ja selber unberührt läfst, dsfs endlich in Friesland doch sehr viel Butter unter Einhaltung der richtigen Butterungsbedingungen gemacht werden wird, dafs also der allgemeine Vorwurf der Weichheit für eine ganze Provinz vermutlich nicht auf gelegentliche Fehler beim Buttern, sondern auf tiefer liegende Ursachen zurückgeführt werden mufste.

Auch insoweit es mir gelang, Urteile von Praktikern über den Einflufs verschiedener Fütterung auf die Konsistenz der Butter zu gewinnen, waren dieselben widerspruchsvoll und nicht geeignet als Ausgangspunkt für exaktere Feststellungen zu dienen. So wurde mir beispielsweise durch einen *Groninger* Landwirt auf dem Kongrefs zu *Leeuwarden* im Juni 1887 versichert, dafs Klee weiche Butter mache. Mir schien dies wichtig, weil mir die frie-

---

1) Herr D. v. KONYNENBURG aus *Leeuwarden* schrieb mir wörtlich: „Die Männer aus der Praxis sind, wie Ihnen bekannt ist, der Meinung, dafs gröfsere oder geringere Weichheit der Butter nicht verursacht wird durch die (verfütterten) Pflanzenarten, sondern ganz abhängig von der Weise und den Umständen der Butterbereitung.“

sische Weideländereien reich an Klee erschienen und weil dieselben jedenfalls durch den vielfältigen Gebrauch von phosphorsäure- und kalkreicher Terperde in dieser Richtung disponiert werden müssen, wobei die Erfahrung, dafs gerade diese Düngungsweise wohl die Erträge aufserordentlich gesteigert, aber der Qualität der Butter (wiewohl, wie man gewöhnlich annimmt, mehr in Bezug auf die Haltbarkeit) Eintrag gethan habe, einer solchen Kombination nicht ungünstig erschien. Kurz darauf versicherte mich aber wieder ein erfahrener Molkereiwirt, dafs Klee harte Butter mache.[1])

---

1) Prof. Fleischmann hat über diesen Gegenstand eine Reihe von Anschauungen gesammelt und in seinem gröfseren Werke „Das Molkereiwesen, zusammengestellt, wobei ausdrücklich hervorgehoben wird, dafs, während einzelne Ansichten vollkommen richtig sein mögen, andere noch sehr der weiteren Prüfung bedürfen. — *Heu.* „Feinstes Alpengras und Alpenheu wirken vozüglich auf Quantität und Qualität der Butter. Diesen Futterstoffen folgen zunächst Kleeheu und und Spörgelheu und endlich gewöhnliches gutes Wiesenheu. Schlechtes Gras oder Heu, welches mit Lauchgewächsen untermengt ist, erteilt der Milch und der Butter einen unangenehmen Beigeschmack nach Zwiebeln. — *Stroh.* Vom Erbsenstroh wird behauptet, dafs es nachteilig auf die Milchproduktion im allgemeinen wirke, und Gerstenstroh soll, in gröfseren Mengen verfüttert, der Butter einen bitterartigen Beigeschmack erteilen. — *Kartoffeln.* Dieselben eignen sich neben anderen Futterstoffen gekocht oder gedämpft besser zu Futter für Mastvieh und roh besser zu solchem für Milchvieh. Füttert man mehr als höchstens 15 kg für das Stück und den Tag, und unterläfst man es, dieselben etwa mit der Hälfte ihres Gewichtes an Häksel zu vermischen, so sollen sie ungünstig auf die Beschaffenheit der Butter wirken. Die Butter soll hart und unschmackhaft werden. — *Topinamburs* müssen, wenn sie der Qualität der Butter nicht nachteilig werden sollen, mit Vorsicht und in richtig bemessenen Mengen gefüttert werden. — *Rüben.* Bei der Füterung von 10 bis 20 kg Runkelrüben, die mit dem achten bis zehnten Teil ihres Gewichtes an Häcksel vermischt werden, sollen die Kühe eine gute, fettreiche Milch und geschmackvolle Butter liefern. Die Fütterung von Mohrrüben oder gelben Rüben begünstigt zwar die Milchsekretion nicht merklich, soll aber zur Folge haben, dafs die Butter eine vorzügliche Beschaffenheit annimmt. Kohlrüben sollen günstig auf die Milchsekretion wirken und bis 15 kg täglich ohne Nachteil gefüttert werden können. In gröfseren Mengen gefüttert, erteilen sie, wie alle Rübensorten, der Gattung Brassica, der Butter einen unangenehmen bitteren Beigeschmack. Dasselbe soll auch der Fall sein bei der Fütterung von Rüben anderer Gattungen, wenn dieselben gefroren waren und in zu grofsen Mengen neben unbeschädigt gebliebenen Rüben gereicht wurden. Durch Frost beschädigte Rüben sollen sich am besten dadurch verwerten lassen, dafs man sie vor dem Verfüttern einsäuert. In neuerer Zeit ist behauptet worden, dafs das Bitter-

Bei den Versuchsanstellungen, über deren Resultate im folgenden die Rede sein soll, mufste also ganz von vorne begonnen werden, und dafs wir trotzdem in verhältnismäfsig kurzer Zeit und bei Unterbrechung der Versuche zu einem Resultate gekommen sind, das geeignet erscheint, die ausgesprochene Frage der Lösung ein gutes Stück näher zu bringen, — dies habe ich zu einem

---

werden der Butter bei Rübenfütterung nicht zu befürchten sei, wenn man zugleich eine Beigabe von dem europäischen Heckensamen, Ülex europaeus, oder von Malzkeimen reiche. — *Schrotfutter.* Weizen-, Dinkel- und Gerstenschrot geben Butter von mittlerer, Erbsen- und Wickenschrot dagegen von ziemlich harter Konsistenz, und Haferschrot erzeugt eine weiche Butter. In gröfseren Mengen gefüttert benachteiligen Erbsen- und Wickenschrot die Qualität der Butter, dabei wirkt Erbsenschrot sehr günstig, Wickenschrot dagegen nicht günstig auf die Milchsekretion ein. Bohnenschrot wirkt nicht nachteilig, aber auch in keiner Weise besonders günstig auf die Milchproduktion. — *Kleie.* Weizen und Dinkelkleie geben Butter von weicher Konsistenz. — *Ölkuchen.* Leinkuchen geben eine ziemlich harte, Rapskuchen eine weiche Butter und Palmkuchen Butter von mittlerer Konsistenz. Es ist nicht ratsam, Ölkuchen in Mengen, welche 1 kg täglich übersteigen, zu verfüttern. Rapskuchen dürfen nur trocken verfüttert werden, denn weicht man sie in Wasser ein, so entwickelt sich in denselben ein scharfes Öl, welches seinen durchdringenden Geschmack der Milch und der daraus bereiteten Butter mitteilt. — *Palmkernmehl.* Dasselbe scheint einen ganz besonders günstigen Einflufs auf die Milchproduktion und vornehmlich auf den Fettgehalt der Milch zu äufsern. — *Malzkeime* sind in kleineren Portionen, höchstens 1 kg täglich, verfüttert, ein in jeder Beziehung gutes Milchfutter. Da sie ähnlich wie das Palmkernmehl wirken, so kommt ihnen eine hervorragende Bedeutung für die Milchproduktion zu. — *Biertreber.* Dieselben gelten ebenfalls, in mäfsigen Gaben gereicht, als gutes Milchfutter. — *Schlempe.* Zu viel Schlempe, d. h. mehr als 25 kg höchstens für den Tag, macht die Milch dünn und die Butter schlecht. Letztere wird weich, wenig haltbar und neigt zum Bitterwerden. Man hüte sich, zu warme Schlempe zu reichen. — *Rübenprefslinge* sind mehr Mast- als Milchfutter. — Die *Rückstände der Stärkefabrikation* sollen weder ein gutes Milchfutter sein, noch auch günstig auf die Beschaffenheit der Butter wirken. — *Sauerfutter.* Gesäuertes Grünfutter, eingesäuerte Hackfrüchte und Rübenblätter wirken in jeder Beziehung günstig auf die Milchproduktion, wenn sie in unverdorbenem Zustande und in mäfsigen Mengen gereicht werden. Mit besonderer Vorsicht müssen eingesäuerte Rübenblätter, welche wegen ihres hohen Gehaltes an Salzen leicht Durchfall bei den Kühen verursachen, gefüttert werden. Über ein tägliches Quantum von etwa 10 kg sollte man vorsichtshalber nicht hinausgehen.“ — In den Niederlanden wird noch erzählt, dafs weiche Butter mehr in den niedrig gelegenen Landstrichen erzeugt werde, z. B. in *Delft* gegenüber *Kamgen* und in *Kamgen* weichere Butter als in *Dwenter.*

grofsen Teil dem zufälligen Umstande zu verdanken, dafs ein dänischer Molkereibeflissener auf einer Studienreise durch Holland bei uns vorsprach, und dafs ich bei dieser Gelegenheit den Spiefs umkehrte und von dem, der zu uns um zu lernen gekommen war, selber so viel zu lernen versuchte, als in der kurzen Zeit möglich war.

Von diesem Herrn lernte ich erst,[1]) dafs die Verhältnisse der dänischen Butterbereitung von denen der holländischen viel verschiedener sind, als ich bis dahin anzunehmen geneigt war und zwar in Bezug auf Produkte, auf welche die Aufmerksamkeit am wenigsten gerichtet ist, und welche andererseits wohl geeignet erscheinen, auf die Qualität der Butter einen tiefgreifenden Einflufs zu üben.

Vor allem wurde ich durch dieses Gespräch von dem Vorurteil zurückgebracht, als ob die dänische Butterproduktion im wesentlichen auf der Grundlage einer von der Natur gesegneten Weidewirtschaft beruhe. Dänemark ist im Gegenteil, und gerade in den buttererzeugenden Landstrichen, weit ärmer an natürlichem und ewigem Grasland, als die Niederlande.[2]) Das Futter für Milchvieh wird dortselbst vielmehr zu einem sehr grofsen Teile gewonnen durch Ackerbau und Feldgraswirtschaft, besteht daher beinahe immer aus einem Gemenge von mehrerlei Feldfrüchten, während in den Niederlanden Weidegras und im Winter getrocknetes Gras (Heu), in dem letzteren Falle mit einer kleinen Zuthat von Futterkuchen fast ganz ausschiefslich die Grundlage der Fütte-

---

1) Die friesische Kommission, welche im Jahre 1878 Dänemark besuchte, um die Ursache der Superiorität der dortigen Butter aufzuspüren, hatte vielmehr ihr Augenmerk gerichtet auf die Rahmabscheidungs- und Butterungsmethode als auf die Fütterung. Nur auf S. 73 des „Verslag en Rapport“ findet sich ein Fingerzeig in der letzteren Richtung, den sich indessen die Kommission nicht zu eigen machte. Vgl. auch namentlich S. 84. Wie sehr die Stallfütterung überwiegt, ist besonders auf S. 119 zu sehen. Im übrigen habe ich in dem nämlichen „Verslag“ auch viele Zeugnisse in betreff der festeren Beschaffenheit der dänischen Butter gefunden. Vgl. S. 23, 45, 53, 87.

2) Nach meinem Gewährsmann sind die Tiere im Durchschnitt etwa nur 4 Monate auf der Weide und werden im Stalle ernährt mit einem Mischfutter aus Stroh, Runkelrüben und Kuchen (unter diesen viel Sonnenblumenkuchen). Der in Betracht kommende Boden in Dänemark ist vorwiegend ein leichter, kiesiger, herrührend aus Gletschergeschiebe.

rung bildet; und auch die verwendeten Futterkuchen sind noch immer ganz überwiegend eine einzige Sorte, Leinkuchen.

Als ein zweiter tiefgehender Unterschied erschien mir nach der Mitteilung meines Gewährsmannes der Umstand, daſs in Dänemark die Hauptlaktation in die Zeit der Stallfütterung fällt, in den Niederlanden dagegen die Sache so geregelt wird, daſs man das Abkalben in das erste Frühjahr zu legen sucht, worauf dann die gröſste Milchergiebigkeit in der Zeit des ersten Weideganges stattfindet. Man erreicht auf diese letztere Weise allerdings den Vorteil, daſs die gröſste Produktion in die Zeit des gröſsten Futterüberflusses fällt, so daſs dieser jene unterstützt, aber hat auch wieder den Nachteil, daſs die meiste und beste Butter zu einer Zeit erzielt wird, wo die Preise infolge eben dieses allgemein gröſseren Angebotes wegen sehr niedrig sind, und auſserdem wird neuerdings behauptet, daſs die frühkalbenden Kühe bei ganz gleicher Fütterung eine gröſsere Neigung zu reichlicher Milchabsonderung zeigen, gerade weil zu einer Zeit, wo die Milchergiebigkeit eine natürliche Neigung hat zu sinken, die kräftige Anregung des Organismus durch Weidefutter und Weidegang dieselbe wieder anzuregen geeignet sei. Diese Weise, die Sache aufzufassen, ist gerade die umgekehrte, wie jene zuerst erwähnte; die Thatsachen scheinen aber für die Richtigkeit der letzteren zu sprechen! [1])

Der Kernpunkt des Unterschiedes liegt aber für uns vorläufig hierin: die dänische Butter ist zu einem sehr groſsen Teile Stallbutter, die niederländische überwiegend Weidegrasbutter. Daſs Weidegrasbutter, zumal das erste Produkt des Monats Mai, nach dem Urteil des holländischen Publikums von viel besserer Qualität ist als Stallbutter, ist eine Frage, die vorläufig zur Seite liegen bleiben, später allerdings von uns noch kurz beleuchtet werden soll. Einstweilen interessiert uns die Frage, die unmittelbar mit unserer Versuchsführung im Zusammenhang steht: Wie verhält sich die Konsistenz und chemische Beschaffenheit des Butterfettes aus Gras erzeugt zu derjenigen aus anderen Feldfrüchten?

Für unsere Untersuchungen, die sich vorgesetzt hatten, einen Beitrag zu liefern zu unserer Kenntnis der Abhängigkeit der Kon-

---

1) Vgl. Nieuwe Landb. Cour. 28 Apr. 1888.

stitution des Butterfettes von der Art und Weise der Fütterung, haben wir Gebrauch gemacht von einer und derselben Kuh von nordholländischem Schlage, die schon längere Jahre im Besitze unserer Anstalt war und als gesund und in jeder Hinsicht normal, dazu als gute Milchgeberin bekannt war. Diese Kuh wurde einige Wochen nach dem Kalben eingestellt, nacheinander auf verschiedene Weise gefüttert, wobei der Vorsicht halber von Zeit zu Zeit zu derselben Fütterungsweise zurückgekehrt wurde, um zu konstatieren, ob ein nachgewiesener Unterschied in der Butterkonstitution der fortgeschrittenen Laktationsperiode oder aber dem eigentlichen (der Versuchsabsicht nach) variabelen Momente, der Fütterungsweise zuzuschreiben sei. Wenn ungefähr 12 Tage lang eine neue Fütterungsweise bestanden hatte, wurde die Milch der Kuh abgesondert zum Aufrahmen niedergesetzt, sowie auch der Versuchs-Station zur Analyse übersandt, aus dem Rahme Butter gemacht und von dieser ebenfalls einen Teil ins Laboratorium abgeliefert. Gewöhnlich 2 Tage später wurde die gleiche Prüfung wiederholt und dann zu einer anderen Fütterungsweise übergegangen.

Die Untersuchung der Milch beschränkte sich auf Feststellung des spezifischen Gewichtes und der Fettbestimmung nach Soxhlet, aus welchen beiden Angaben dann nach der Fleischmann-Morgenschen Formel der Gehalt der Milch an Trockensubstanz berechnet wurde. In dem Butterfette wurde aufser Schmelz- und Erstarrungspunktbestimmungen noch die Farbe, das spezifische Gewicht[1]) und der Gehalt des Butterfettes an flüchtigen Fettsäuren nach der Reichardschen Methode festgestellt.

Die Versuche sind nicht so ausgedehnt, als sie geplant waren. Sie wurden mehrfach gestört dadurch, dafs die Kuh manche Futtersorten, ja selbst Palm- und Erdnufskuchen hartnäckig aufzunehmen sich weigerte. Auch die Überhäufung der Station mit den laufenden Arbeiten der Kontrolle und andere Umstände haben beeinträchtigend gewirkt. Gleichwohl erscheint es möglich, gewisse Resultate aus jenen abzuleiten, die wir in tabellarischer Form hier mitteilen und die für sich selber sprechen mögen:

---

1) Nach der aräometrischen Methode genau bei 100°. Die Zahlen sind daher keine absoluten, sondern bedürfen der Mulitplikation mit einem gemeinschaftlichen Koëffizienten, sind dagegen unter sich verglichen von grofser Genauigkeit.

Datum	Milch Spez.-Gew.	Milch Fett pCt.	Milch Trocken-Substanz pCt.	Butter Spez.-Gew.	Butter Schmelzpunkt Grad	Butter Erstarrungsp. Grad	Butter Flücht. Säuren ccm
21.1. bis 4.2.	I. Futter: 15 kg gutes Wiesenheu[1]) und 2 kg Leinkuchen.						
	Milchertrag: 19,5 l täglich						
31. 1.	1,0272	3,4	11,2	0,8629	38,8	24,0	29,6
3. 2.	1,0298	3,2	11,7	0,8634	36,8	23,0	29,3
4.2. bis 18.2.	II. Eingesäuertes Gras und 2 kg Leinkuchen, die ersten 3 Tage des Übergangs wegen noch etwas Heu.						
	Milchertrag: 15,5 l täglich						
14. 2.	1,0296	3,0	11,3	0,8616	39,7	27,3	25,9
17. 2.	1,0315	3,2	12,0	0,8625	40,0	25,7	26,9
18.2. bis 3.3.	III. 20 kg Runkelrüben, 8 kg Heu, 2 kg Leinkuchen, die beiden ersten Tage noch etwas Sauerheu.						
	Milchertrag: 18 l täglich						
26. 2.	1,0307	2,7	11,5	0,8639	35,2	23,0	33,5
1. 3.	1,0294	3,4	11,7	0,8641	33,9	23,3	31,2
19.3. bis 28.3	IV. Futter = I.						
	Milchertrag: 11,5 l täglich						
25. 3.	1,0283	3,4	11,5	0,8623	40,5	27,5	25,1
28. 3.	1,0293	3,1	11,4	0,8631	38,8	25,0	29,0
28.3. bis 13.4.	V. Futter = II.						
	Milchertrag: 11,8 l täglich						
9. 4.	1,0281	3,4	11,4	0,8622	38,0	26,5	20,0
12. 4.	1,0281	3,1	11,0	0,8617	39,3	26,0	20,2

1) Die botanische Analyse des Wiesenheues ergab: Viel Alopecurus pratensis, dann Poa pratensis, Lolium perenne, Hordeum pratense, Festuca pratensis, Agrostis stolonifera, Triticum repens; ferner von Nichtgräsern viel: Trifolium pratense ac repens, Vicia cracca, Plantago lanceolata, Taraxacum officinale, Symphitum officin., Ranunculus spec., Alsine media, Rumex prat., Glechoma hederacea, Hieracium Pilosella.

	Milch			Butter			
Datum	Spez.-Gew.	Fett pCt.	Trocken-Substanz pCt.	Spez.-Gew.	Schmelzpunkt Grad	Erstarrungsp. Grad	Flücht. Säuren ccm
13. 4. bis 2. 5.	VI. Futter = III. Milchertrag: 10,8 l täglich						
21. 4.	1,0274	3,4	11,2	0,8628	36,2	22,9	28,3
25. 4.	1,0283	3,3	11,3	0,8629	37,2	22,2	28,0

Datum	Menge Liter	Spez.-Gew.	Fett pCt.	Trocken-Substanz pCt.	Spez.-Gew.	Schmelzpunkt Grad	Erstarrungsp. Grad	Flücht. Säuren ccm
3. 5. bis 21. 6.	VII. Weidegras ad libidum.							
10. 5.	19,0	1,0285	3,4	11,5	0,8638	34,3	22,1	29,2
17. 5.	19,5	1,0295	3,7	12,1	0,8632	34,0	23,9	27,2
24. 5.	19,0	1,0304	3,1	11,6	0,8632	32,9	22,3	29,3
31. 5.	21,0	1,0317	3,0	11,8	0,8631	33,0	23,3	27,3
21. 6. bis 21. 7.	VIII. Geschnittener Klee mit nur 14 pCt. Gräsern ad libidum.							
29. 6.	15,5	1,0305	3,3	11,9	0,8631	33,3	22,9	27,6
6. 7.	13,5	1,0292	3,3	11,6	0,8632	34,5	23,0	28,5
13. 7.	12,0	1,0290	3,0	11,2	0,8629	32,5	22,2	26,4
20. 7.	11,5	—	—	—	0,8630	33,5	25,3	27,2

An die ermittelten Zahlen in Bezug auf die Zusammensetzung der Milch knüpfen wir keine weiteren Bemerkungen. Da ja die gegebenen Rationen hinsichtlich ihres Nährstoffgehaltes nicht miteinander vergleichbar sind, der Gehalt der Milch aber wesentlich von diesem abhängig ist, so haben diese Ziffern für unsere Untersuchung keine weitere Bedeutung, als dafs sie beweisen, dafs die Milcherzeugung während des Versuches mit keinen groben Abnormitäten behaftet war. Unsere Aufmerksamkeit mufs vielmehr ganz aut Eigenschaften und Konstitution der Butter gerichtet sein und

zwar nicht allein auf Schmelz- und Erstarrungspunkt, sondern auch auf den Gehalt an flüchtigen Säuren und das spezifische Gewicht, da diese Dinge ja unter einander in Beziehung stehen müssen und die einen die anderen bedingen werden.[1])

Bei der Heufütterung mit Beigabe von Leinkuchen wurde erhalten eine Butter mit 29,3—29,6 ccm flüchtiger Säure, bei der späteren Fütterung in der gleichen Weise eine Butter mit 25,1 und 29,0, Zahlen, die noch ziemlich auseinander laufen, deren Richtigkeit indessen durch eine genügende Anzahl von Wiederholungen eines jeden einzelnen Versuches sichergestellt ist. Vergleichen wir nun hiermit die entsprechenden Zahlen aus der Sauerfutterperiode 25,9—26,9 bei der ersten und 20,2—20,2 bei der zweiten Fütterung, so sehen wir, dafs dieselben mit Ausnahme der Zahl für die Butter vom 25. März, welche sich, nebenbei bemerkt, in jeder Hinsicht abweichend verhält, erheblich niedriger sind. Ganz ebenso verhalten sich die spezifischen Gewichte, welche im Durchschnitt für die Heufütterung 0,8630, für die Sauerfütterung 0,8620 betragen.

Bei Runkelrübenfutter dagegen ist die Abweichung deutlich in umgekehrter Richturg, sowohl für die flüchtigen Säuren als für das spezifische Gewicht. Das letztere beträgt im Mittel 0,8635. Die Säuren sind 31,2—33,5 ccm in den ersten 28,0—28,3 in der zweiten Periode, oder im Mittel 30,3 gegenüber einem Mittel von 28,2 bei Heu und 23,6 bei Sauerfütterung.

Wir sehen schon hieraus deutlich den Einflufs der Fütterung auf die Butterkonstitution und zugleich, dafs dieser Einflufs sich

1) Was den Gehalt an flüchtigen Säuren angeht, so ist mir erst nach Beendigung des experimentellen Teils dieser Arbeit Bericht geworden von den sehr ausgebreiteten Untersuchungen eines schwedischen Forschers, L. F. NILSON, über diesen Gegenstand (vgl. Meddelanden f. kon. Landbr. Akad. Expererimentalfällt No. 2, Referat in BIEDERMANNS Ratgeber 1888, April). NILSON hat übrigens in erster Linie den Einflufs der Laktationsperiode, sowie auch den der Melkzeit, auf die Konstitution des Butterfettes zu ermitteln gesucht, weniger den Einflufs der Fütterung, und ist auch, soweit er die letztere in Betracht zog, zu einem negativen Resultate gekommen. — Von älteren Arbeiten ist in dieser Richtung nur der vereinzelte Versuch Dr. TURNERS zu erwähnen, der eine Kuh ausschliefslich mit Ölkuchen ernährte und darauf den Gehalt der Butter an nicht in Wasser löslichen Fettsäuren (HEHNERS Methode) und welche so ziemlich das Kompliment bilden zu den flüchtigen, etwas vermindert fand.

sowohl in dem Gehalte an flüchtigen Säuren wie im spezifischen Gewichte des Butterfettes geltend macht. Je mehr flüchtige Säure das Butterfett besitzt, je schwerer scheint es zu sein, gerade wie ja Margarin sich sowohl durch niedriges spez. Gewicht wie viel geringeren Gehalt an flüchtigen Säuren von der echten Butter unterscheidet. Wir können also die gefundene Thatsache auch so ausdrücken, daſs wir sagen, durch Sauerfutter sei in unseren Versuchen eine Butter erzeugt worden, die sich gegenüber der Heubutter durch eine Annäherung an die Eigenschaften von Körperfett auszeichne, durch Runkelrübenfütterung seien die für das Butterfett charakteristischen Eigenschaften noch potenziert worden. Daſs die Anwesenheit der niedrigen Glieder der Fettsäurereihe in den Glyceriden eines Fettes dessen spezifisches Gewicht erhöht, ist natürlich so zu erklären, daſs die niederen Fettsäuren selber gleichsinnige Verschiedenheiten des spezifischen Gewichtes zeigen, und daſs in jenen prozentisch mehr des spezifisch schweren Glycerins anwesend ist. Zuverlässige Angaben über das spezifische Gewicht der beiden Glyceride selber habe ich nicht auffinden können.[1])

Ehe wir zur Beleuchtung der Zahlen übergehen, welche für das Butterfett bei Grünfütterung gewonnen wurden, müssen wir erst zu einer Besprechung der Einwirkung der Laktationsperiode auf diese Zahlen schreiten, weil ja für diese Weise von Fütterung nicht mehrere Versuchsreihen in verschiedenen Stadien der Periode zur Verfügung stehen. Hierfür können die nämlichen Daten, aus denen wir soeben unsere Folgerungen gezogen haben, Dienst thun, wenn wir die Zahlen nur auf andere Weise gruppieren. Ende Januar und Ende März wurde das Versuchstier auf gleiche Weise gefüttert, nämlich mit Heu und Leinkuchen, ebenso anfangs Februar und Anfang April, nämlich mit Sauerfutter statt Heu, und endlich

1) Bei Beilstein Hand. d. org. Chemie fand ich nur eine Angabe für das spezifische Gewicht von Tristearin = 0,9245 bei 65,5° und von Tributyrin = 1,052 bei 22°. Das spezifische Gewicht der

Buttersäure	ist	0,9886	bei	0°
Kaprinsäure	„	0,9446	„	„
Kaprylsäure	„	0,927	„	„
Palmitinsäure	„	0,8527	„	62°
Stearinsäure	„	0,8454	„	69°
Ölsäure	„	0,898	„	14°

Ende Februar und Ende April, indem in diesen beiden Perioden ein Teil des Heues durch Runkelrüben ersetzt wurde. Wenn man nun die Zeiten gleicher Fütterung miteinander vergleicht, so wird man finden, was ein Fortschritt in der Laktationsperiode um zwei Monate zu bedeuten hat.

	Mittleres spez. Gew.:	Flüchtige Säure ccm:
Erste Heuperiode . . .	0,8632	29,5
Zweite Heuperiode . . .	0,8627	27,1
Erste Sauerfutterperiode .	0,8621	26,4
Zweite Sauerfutterperiode .	0,8620	20,2
Erste Runkelrübenperiode .	0,8640	32,4
Zweite Runkelrübenperiode	0,8629	28,2

Wir sehen hieraus, dafs ein Fortschreiten um 2 Monate in der Laktationsperiode in allen drei Fällen übereinstimmend sowohl die Menge an flüchtigen Säuren im Butterfett als damit übereinstimmend das spezifische Gewicht desselben vermindert hat und zwar im Mittel um 4,3 ccm flüchtige Säure und 0,0006 spezifisches Gewicht, oder für je 1 Monat 2,2 ccm flüchtige Säure und 0,0003 spezifisches Gewicht. Diese Beobachtung stimmt überein mit der von NILSON in seiner eben citierten Arbeit gemachten über den Einflufs der fortschreitenden Laktationsperiode auf die Konstitution des Butterfettes. Nur ist quantitativ die Abnahme in unseren Versuchen etwas gröfser, woraus indessen bei der Nebensächlichkeit dieser Beobachtung und dem ungenügenden Zahlenmaterial in dieser Richtung wenig Gewicht zu legen ist.

Für uns haben diese Dinge augenblicklich nur ein methodologisches Interesse und sollen uns davor bewahren, Schlüsse zu machen in Bezug auf den Einflufs der Futtermittel, während in Wahrheit die fortgeschrittene Laktationsperiode daran Schuld trägt.

Auch die eben gemachten Schlufsfolgerungen bedürfen in Berücksichtigung dieser Einflüsse einer Korrektion. Die Versuche mit der Sauerfütterung wurden beide Mal nach den mit Heufütterung gemacht, kommen also an eine etwas spätere Stelle der Laktationsperiode zu stehen.

Ein Teil der beobachteten Abnahme des Gehaltes an flüchtigen Säuren und damit auch des spezifischen Gewichtes des Butterfettes

ist mithin dieser Stellung zuzuschreiben, obwohl nur ein kleiner Teil, wie sich ergiebt, wenn man die Beträge, um die es sich handelt, mit den soeben erörterten Zahlen vergleicht. Der nämliche Einflufs dagegen hat für die Fütterung mit Runkeln gerade die entgegengesetzte Bedeutung, da hier trotz der späteren Stellung in der Laktationsperiode doch eine Hebung im Gehalte an flüchtigen Säuren zu bemerken war. Unsere Schlufsfolgerung in Bezug auf den Einflufs der Runkelfütterung wird also durch diese Korrektion noch verstärkt.

Bei Weidegang[1]) wurde im Mittel ein Gehalt des Butterfettes von 28,3 ccm flüchtigen Säuren wahrgenommen und ein spezifisches Gewicht von 0,8633; das sind Zahlen annähernd wie die bei Heufütterung erhaltenen, aber in anbetracht der weiter verstrichenen Laktationsperiode eher noch etwas günstiger. Ja wenn man dieselben vergleicht mit denjenigen, erhalten bei der unmittelbar vorausgehenden Runkelfütterung, so ist man geneigt, sie dieser gleichzusetzen. Berücksichtigt man indessen die erste Runkelfütterung, so sind die Zahlen weniger hoch.

Bei Stallfütterung mit geschnittenem Klee sind die Zahlen wenig abweichend von den vorigen. 0,8631 spezifisches Gewicht und 27,4 erscheint zwar deutlich niedriger als 0,8633 und 28,3; aber die Laktationsperiode ist inzwischen fortgeschritten, so dafs der wahrgenommene Unterschied hierdurch reichlich wieder gut gemacht wird.

Aus unseren Versuchen ergiebt sich also einstweilen ungefähr folgende Rangordnung der Futtermittel in Bezug auf das spezifische Gewicht und den Gehalt des Butterfettes an flüchtigen Säuren:

Runkelrüben,
geschnittener Klee, Weidegras,
Heu,
Sauerfutter.

Aber nun zur Beurteilung des Einflusses der Fütterung auf die Schmelzbarkeit der Butter.

---

1) Dafs sich diese Weise von Ernährung von den früheren Futterrationen auch noch durch den Wegfall der Leinkuchen unterscheidet, ist im Texte unerwähnt gelassen. Dies geschah nur der einfacheren Ausdrucksweise wegen. Bei Verwertung der Thatsachen ist natürlich immer auf die exakten Angaben der Tabelle zurückzugreifen.

Als Schmelzpuukte sind in der obigen Tabelle die Thermometergrade angegeben, bei welchen das Butterfett vollständig geschmolzen war, also die letzten Reste einer Trübung verloren hatte, als Erstarrungspunkte diejenigen, bei welchen bei absteigender Temperatur die geschmolzene Masse die erste Trübung, als Zeichen einer beginnenden Ausscheidung zeigte. Erwärmung geschah sehr langsam durch einen Dampfstrom, der in einen grofsen mit Wasser gefüllten Glascylinder eingeleitet wurde, so dafs für die Erwärmung um 1° C. wenigstens 2 Minuten nötig waren. In den Glascylinder, der mit einem guten Rührwerk versehen war, waren Proberöhrchen mit dem ausgeschmolzenen und filtrierten Butterfette eingehängt. Das Thermometer tauchte in das Fett ein. Die Abkühlung geschah gleichfalls sehr langsam, an den kritischen Punkten lediglich durch natürliche Ausstrahlung.

Alle mitgeteilten Zahlen sind die Ergebnisse wiederholter befriedigend mit einander stimmender Versuchsreihen.[1])

Beim Überblicken der Zahlenreihe fällt neben vielen Unregelmäfsigkeiten namentlich eine Gesetzmäfsigkeit sogleich deutlich ins Auge. Bei Übergang zu Weidefutter und auch später bei Stallfütterung mit grünem Klee sind die Schmelzpunkte des Butterfettes erheblich niedriger, als bei Stallfütterung mit den übrigen gebrauchten Futtermitteln, 34,5 ist die Mittelzahl für Weidegras, genau ebenso hoch die Mittelzahl für Klee, während zuvor die Mittelzahlen für Heu und Sauerfutter sich zwischen 38 und 40 bewegen, die für Runkelrüben allerdings erheblich niedriger sind, in der ersten Periode 34,5, in der zweiten 36,7 betragen. Von einer Beeinflussung durch die Laktationsperiode kann in diesem Mafse hier keine Rede sein. Der Übergang ist nicht allmählich sondern tritt haarscharf ein bei der Änderung der Fütterungsweise.

---

1) Schmelzpunktbestimmungen in Kapillarröhren, an dem Thermometer befestigt, haben sich nicht als empfehlenswert gezeigt, da das Butterfett, welches aus verschiedenen Fetten besteht, schon beinahe ganz flüssig, doch in der Regel noch eine Trübung, herrührend von einer ungeschmolzenen Fettsorte, besitzt, deren Vorhandensein im dünnen kapillarem Rohr nur schwer zu konstatieren ist, und daher die Beobachtung unsicher macht. Die von mir als solche bezeichneten Schmelzpunkte sind freilich als solche willkürlich; aber sie sind untereinander wohl vergleichbar und geben ein gutes Bild von den schon bei tiefern Temperatur-Unterschieden bestehenden Weichheit der Buttersorten.

Auch in Bezug auf den Erstarrungspunkt gilt etwas ähnliches, obschon sich in dieser Beziehung die Runkelrübenfütterung der Grünfütterung ungefähr gleich verhält. Die betreffenden Mittelzahlen sind:

	Erstarrungspunkt
für Heu	24,9°
„ Sauerfutter	26,4°
„ Runkelrüben	22,9°
„ Weidegras	22,9°
„ Grünklee	23,3°

Der Gegensatz einer Grünfütterung zu einer Fütterung mit Heu und noch stärker zu einer solchen mit Sauerfutter zeigt sich hierbei deutlich. Das Temperaturintervall, bei welchem das einmal geschmolzene Fett im flüssigen Zustande verharrt, ist wie man erkennt, etwas weniger grofs bei der Grünfütterung als bei der Heu- und Sauerfütterung, infolge dessen zeigen die Schmelzpunkte die fraglichen Differenzen deutlicher als die Erstarrungspunkte.[1])

Zwischen den Schmelzpunkten der Heu- und der Ensilage-Butter ist kein deutlicher, gleichbleibender Unterschied. Im Durchschnitt ist allerdings die der letzteren höher. In einer Reihe geordnet sind die Schmelzpunkte des Butterfettes am höchsten bei der Fütterung mit

Sauerfutter,
dann folgt sogleich *Heu,*
dann nach einiger Zeit *Runkelrüben,*
endlich *geschnittener Klee, Weidegras.*

Diese Reihe ist keine einfache Umkehrung der früher für die flüchtigen Fettsäuren und das spezifische Gewicht festgestellten. Allerdings stand damals Grünfutter obenan, dann folgte Heu und endlich Sauerfutter; aber, um nur eines anzuführen, damals war der Unterschied zwischen Heu und Weidegras verhältnismäfsig gering, hier bei den Schmelzpunkten ist derselbe bedeutend. — Kein Wunder. Das spezifische Gewicht wird mit dem Gehalte an

---

1) Das hier exakt festgestellte Faktum ist übrigens aus der Erfahrung des täglichen Lebens bekannt genug. Die erste Weidegrasbutter, die sogenannte Maibutter ist häufig beinahe ölig durch ihren grofsen Gehalt an leicht flüssigem Fett.

flüchtigen Säuren parallel gehen, weil diese selber spezifisch schwerer sind und relativ mehr des spezifisch noch schwereren Glycerins an sich binden, während deren Einflufs auf die Schmelzbarkeit durch denjenigen der Mischung des Fettes aus Oleïn, Palmitin und Stearin bei dem geringen prozentischen Gehalte von jenen bei weitem übertroffen werden wird. Umgekehrt ist der Unterschied des spezifischen Gewichtes zwischen Oleïn, Palmitin und Stearin zu gering, um für das Gewicht des Butterfettes den Ausschlag zu geben.

Die konstatierten Schmelzpunktsunterschiede sind mithin nur zu einem Teile so zu erklären, dafs z. B. Ensilage-Butter deshalb einen hohen Schmelzpunkt besitze, weil deren Gehalt an leicht schmelzbaren Butyrin und Konsorten relativ gering ist. Zu einem anderen Teile wirkt gewifs Grünfütterung dahin, dafs der Oleïngehalt des Butterfettes vermehrt wird und zwar wirken in dieser Richtung Weidegras und Klee entschiedener als Runkelrüben, während diese für die Erzeugung der flüchtigen Fette ein Spezifikum zu sein scheinen. Ich würde diesen Ausspruch nicht in dieser Form thun, wenn nicht von anderer Seite der höhere Gehalt der „Sommerbutter“ an Oleïn längst als nachgewiesen angenommen würde.[1])

Über die theoretischen Beziehungen dieser Gesetzmäfsigkeit wage ich einstweilen keine Vermutung. Weitere Fütterungsversuche mit einzelnen, der Futterration zugesetzten Nährstoffen, wie sie von uns schon geplant und nur wegen Geschmackseigentümlichkeiten des Versuchstiers wieder aufgegeben werden mufsten, werden dem Spiele der Ideen wohl eine festere Grundlage gewähren.

Praktisch dagegen ist schon jetzt von Gewicht die Erkenntnis, dafs eine festere Butter erzielt werden kann nicht lediglich auf Kosten des Gehaltes an flüchtigen Säuren, jenen spezifischen Bestandteilen des echten Butterfettes, auf dem Gehalt von welchen

1) Vgl. B. MARTINY: Die Milch, S. 80. Die daselbst citierten Angaben von BOUSSINGAULT und BRACONNOT lassen sich übrigens auf eine und dieselbe Quelle zurückführen, wie schon eine leichte Berechnung lehrt. Direkte Versuche den Oleïngehalt verschiedener Butterfettsorten analytisch zu bestimmen (Schmelzpunkt-Erhöhungen durch Behandlung mit salpetriger Säure) haben bis jetzt zu keinem positiven Resultate geführt.

die leichte Verdaulichkeit, ja wohl ein Teil des spezifischen Butteraroms beruht, sondern auch durch andere Mittel, die jene womöglich noch vermehren, z. B. durch Fütterung mit Runkelrüben. Auch Heu machte in unserem Versuche im Verhältnis zu dem Gehalte an flüchtigen Säuren sehr feste Butter.

Eine andere Frage, praktisch von noch gröfserer Bedeutung, ist freilich diese, kann man durch geeignete Fütterung auf die Qualität der Butter wirken, ohne mit der Quantitätsfrage in Konflikt zu kommen? — Denn eine Thatsache, bislang von uns zur Seite liegen gelassen, ergiebt sich ja gleichfalls aus unseren Versuchen, ist übrigens einem jeden mit der Praxis der Viehhaltung Vertrauten zumal in den Niederlanden von alters her geläufig. Die Milchergiebigkeit unseres Versuchstieres nahm ganz aufserordentlich zu infolge des Weideganges, obgleich die Futterrationen demselben im Stalle zur Verfügung gestellt durchaus als ausreichend gelten mufsten. Diese Thatsache ist so allgemein, dafs man hierzulande bei beinahe allen Kühen auf eine Vermehrung der Milchergiebigkeit um volle 50 pCt. rechnen kann. Einige Zahlen aus der Milchliste der Wirtschaft der hiesigen Schule, mir durch den Direktor Broekema freundlichst zur Verfügung gestellt, mögen dieselben zur Anschauung bringen.

	Durchschnittlicher Milchertrag (Liter):						
Kuh	1	2	3	4	5	6	7
Stallfütterung April 1887	12	14	12	13	12	6	11½
Weide Mai	19	19	22	14	17½	8½	14

Also die meisten der 7 anderen Kühe zeigen dieselbe Erscheinung. 1—5 sind vom niederländischen Schlage, 6 und 7 holsteiner (Angler) Vieh.

Vielleicht gilt dieselbe nicht für alle Rindviehrassen im gleichen Mafse, wofür wir durch das Halten einiger ausländischen Kühe (6 und 7) einen Anhaltspunkt besitzen; aber gerade solche Ausnahmen sowie der starke Abfall des Milchertrages in der letzten Stallperiode sind geeignet, darauf hinzudeuten, dafs es sich hierbei um eine Erscheinung der *Gewöhnung* und des *Instinktes* handelte. Das des sommerlichen Weidegangs gewöhnte Thier wird bei der steigenden Temperatur des Frühjahres unruhig im Stalle, es riecht das junge Gras, wie unser Oberknecht sich ausdrückt, es bekommt ähnlich wie wir höhere Wesen seine Frühlingsgefühle, nur dafs dieselben

seinem viehischen Ideenkreise entsprechend sich auf materiellere Dinge beziehen, als bei unsereinem. Es wird unruhig, frifst schlecht, verdaut schlecht und die Milchabscheidung sinkt. Ich glaube wohl, dafs dies nicht überall dasselbe ist, denn sonst wäre die warme Empfehlung der Stallfütterung auch im Sommer, wofür ja z. B. in Deutschland vor einiger Zeit grofse Propaganda gemacht wurde, einfach unverständlich. Wo die Erscheinung eben besteht, mufs man mit ihr rechnen; denn deshalb von der Haltung eines berühmten Viehschlages abzugehen, wird nicht leicht in Frage kommen.

Also ich meine, man soll nicht zu rasch sein in den praktischen Folgerungen aus den neugefundenen Thatsachen der hier mitgeteilten Versuche. Ist weiche Butter auf einem gewissen Markte unbeliebt, so wird man darnach streben, festere Butter zu machen. Ein Moment, das dazu mitwirkt, ist hier aufgewiesen, nämlich die Weise der Fütterung. Weidegang erzeugt entschieden weiche Butter und es giebt andere Fütterungsarten, wodurch das vermieden wird. Aber man wird davon absehen müssen, die Butter in dieser einen Beziehung auf solche Weise zu verbessern, wenn man dafür $^1/_3$ der Gesamtproduktion in Kauf geben mufs. Ich enthalte mich vielmehr jeden praktischen Ratschlages, sondern begnüge mich damit aus den beschriebenen Versuchen die folgenden Sätze abzuleiten, aus denen die Praxis das für sie Taugliche entnehmen mag.

Nur in Bezug auf den Ausgangspunkt der ganzen Arbeit sei erwähnt, dafs das Rätsel der Inferiorität der friesischen Butter gegenüber der dänischen auf dem englischen Markte in meinen Augen gelöst werden mufs, gerade aus dem Gegensatze von Grasbutter zu Stallbutter. Daneben will ich allerdings nicht bestreiten, dafs die Technik der Bereitung, wie alle Sachverständigen versichern, in Dänemark im allgemeinen eine bessere ist. Weidegrasbutter ist die beste Butter, wenn man die Feinheit des Geschmackes als einziges Kritikum nimmt, und gute friesische oder auch delftsche Butter braucht in dieser Hinsicht auch vor guter dänischer die Segel nicht zu streichen. Aber andere Voraussetzungen gelten für die beste Handelsware einer grofsen Stadt. Die Menschen mit einer feinen Zunge für Butter sind überall dünn gesäet, besonders in grofsen englischen Fabrikstädten, wo auch unglaublich wenig

schmackhafte Produkte als Butter feilgehalten und gekauft werden. Hier entscheidet in erster Linie die *Gleichmäfsigkeit* (man erinnere sich, was die gleichmäfsige Färbung bei der dänischen Exportbutter für eine Rolle spielt), die *Haltbarkeit* und die *Handlichkeit* des Produktes, wozu ich eine gewisse nicht zu weiche Konsistenz des Produktes rechne. Die Dänen haben es dahin gebracht, eine solche den Ansprüchen eines grofsen Handelsproduktes genügende Ware herzustellen, durch Verbesserungen in der Technik und auch ohne Zweifel durch geeignete Futtermischungen. Auch sind diese letzteren so gewählt, dafs der Wohlgeschmack des Produktes ein gleichmäfsig guter ist; aber damit ist nicht bewiesen, dafs die dänische Butter nun wirklich die absolut wohlschmeckendste ist.

Die gleiche Ursache hat meines Erachtens in den niederen Bevölkerungsklassen der gleichfalls, was die Technik ihrer Bereitungsweise angeht, hochstehenden Kunstbutter einen so grofsen Absatz verschafft.[1])

Auf Grund der vorliegenden Arbeit glaube ich mich zum Aufstellen der folgenden Sätze für berechtigt:

1. Der Gehalt der Butter an flüchtigen Fettsäuren geht mit dem spezifischen Gewichte des Butterfettes Hand in Hand. Ein Steigen der einen bewirkt auch ein Steigen des anderen;

2. der Schmelzpunkt des Butterfettes geht mit den eben genannten Daten nicht parallel, da er vermutlich mehr abhängig ist vom Gehalte an Oleïn, denn von dem an Butyrin, Capronin und Konsorten;

3. der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren im Butterfette (und damit dessen spezifisches Gewicht) schwankt selbst für eine einzelne Kuh zwischen weiteren Grenzen, als man bisher angenommen hat, wenn man das Versuchstier verschiedenen Versuchsbedingungen unterwirft;

4. der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren im Butterfette ist abhängig von der Laktationsperiode und fällt im allgemeinen

1) Vgl. in dieser Beziehung die interessanten Mitteilungen, nach welchen an gefälschte Butter gewöhnte Abnehmer echte Butter als schlecht geweigert haben, was aus der technischen Vollkommenheit und Gleichmäfsigkeit des ersteren Produktes zu erklären ist. (Nieuwe Landb. Courant 6. Jahrg. 306. Mededelingenen berichten.)

mit dem Vorschreiten derselben. (Im Laufe der Versuche auch bestätigt durch Nilson.*);*

5. der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren ist aber auch in hohem Grade (und dies im Widerspruch mit Nilson*) abhängig von der Fütterung. Runkelrüben, in zweiter Linie Weidegras und grüner Klee, erzeugten in unseren Versuchen einen höheren Gehalt an jene als Heu und dieses einen höheren als Ensilagegras;*

6. der Schmelzpunkt des Butterfettes ist ebenfalls abhängig von der Fütterung, und es erzeugte in unseren Versuchen Ensilagegras und Heu die schwerstschmelzbare Butter, dann folgten Runkelrüben, während ausschliefsliches Grünfutter, gleichgültig ob es auf der Weide oder im Stalle aufgenommen wurde, und ebenso gleichgültig, ob es aus Gras oder aus Klee bestand, die leichtest schmelzbare Butter lieferte;

7. mit den Schmelzpunkten des Butterfettes steigen und fallen im allgemeinen auch die Erstarrungspunkte derselben, doch sind hierbei die Unterschiede etwas weniger ausgeprägt;

8. Weidegang hat bei Viehrassen, die daran gewöhnt, einen sehr günstigen Einflufs auf den Ertrag an Milch und damit an Butter.

Bei der Fortsetzung der Versuche werden wir vor allem den Einflufs an verschiedenen Arten von Futterkuchen[1]) und womöglich von einzelnen, gut individualisierten Nährstoffen auf die Konstitution und die physikalischen Eigenschaften der Butter ins Auge fassen.

Der experimentelle Teil vorliegender Arbeit ist unter Beihilfe des Herrn Hofstede, Assistent a. d. Versuchs-Station, ausgeführt worden.

Holländische Reichs-Versuchs-Station
zu *Wageningen*.

Mai 1888.

1) Ursprünglich war auch die Aufnahme einzelner Grasarten in diese Versuche geplant, aber nachdem wir in betreff auf die Konstitution der Butter zwischen der Fütterung mit Gras und der mit Klee keinen Unterschied hatten konstatieren können, hatten jene natürlich wenig Aussicht, erhebliche Unterschiede zu erzielen und so blieben die bereits einzeln angebauten Grasarten unbenutzt.

Studien über das Lebendgewicht des Pferdes.[1]

Von

W. CHLUDSINSKY,

Dozent des landw. Instituts in Nowo-Alexandria,
Rufsland, Gouvernement Lublin.

In unverantwortlicher Weise hat die Praxis bisher die Bestimmung des Lebendgewichtes des Pferdes vernachlässigt. Die Kuh, das Schaf, das Schwein werden beständig rücksichtlich ihres Wuchses durch das Lebendgewicht charakterisiert, werden entsprechend dem Lebendgewichte gefüttert und beim Verkaufe als Schlachtvieh nur nach dem Lebendgewichte geschätzt; den praktischen Viehzüchtern sind sehr wohl die mittleren Normen des Lebendgewichtes dieser Tiere bekannt, sofern diese in Abhängigkeit sind vom Alter, von der Rasse und von der Fütterung. Alle diese Fragen sind bisher hinsichtlich des Pferdes unbeachtet geblieben; beim Pferde wird der Preis und die Brauchbarkeit desselben zu einem bestimmten Dienste nur durch Alter, Rasse, Wuchs und Exterien bestimmt, und das Lebendgewicht blieb völlig unbeachtet, und man kann dreist behaupten, dafs von 10 Pferdebesitzern vielleicht nur einer die Frage nach dem Lebendgewichte seines Arbeitspferdes beantworten werde. Nichtsdestoweniger sind aber klare Vorstellungen über das Lebendgewicht des Pferdes für die Praxis in vielfacher Hinsicht von grofser Wichtigkeit. Schon das tägliche Futterquantum mufs dem Lebendgewichte entsprechend normiert werden, dieses letztere kann aber, verglichen mit dem Alter des Tieres, durchaus zur Charakterisierung des Entwickelungs- (Ausbildungs-) Zustandes des Tieres dienen; verglichen mit der Rasse, in gewisser Hinsicht diese charakterisieren; und endlich für sich allein betrachtet die Brauchbarkeit des Tieres für diesen oder jenen Dienst

1) Hinterlassene Arbeit des im Mai d. J. verstorbenen Herrn Verfassers
Red.

andeuten, indem nämlich das gröfsere Lebendgewicht das Lastzugpferd, das kleinere Lebendgewicht dagegen das Reitpferd und das leichte Equipagenpferd anzeigt.

Die folgenden Zeilen sind nun der Bestimmung des Lebendgewichtes des Pferdes gewidmet.

Im allgemeinen kann das Lebendgewicht eines Pferdes auf dreierlei Weise bestimmt werden: durch Augenmafs, durch unmittelbares Abwägen und durch Berechnung aus Abmessungen am Pferdekörper.

Die Bestimmung des Lebendgewichtes durch Augenmafs ist jedenfalls nur ein sehr rohes und völlig empirisches Verfahren. Ungeachtet dessen ist diese Methode bei den Fleischern in grofser Anwendung; durch Befühlen und Beurteilen des Äufsern, des Wuchses und der Wohlgenährtheit des betreffenden Stückes Schlachtvieh bestimmen sie nach Augenmafs das Gewicht des zu erwartenden Fleischquantums, und die Erfahrung hat gezeigt, dafs die Knochenhauer hierbei sich irren, beim Rindvieh im Mittel etwa um 20—32 kg, bei Schweinen um 16—20 kg und bei Schafen nur um 4—6 kg. Man findet unter den Knochenhauern wahre Virtuosen in dieser Hinsicht. Da nun bekanntlich bei den Tieren ein bestimmtes Verhältnis herrscht zwischen dem Lebendgewichte und dem Gewichte der vier Viertel des Fleisches, so kann man augenscheinlich auf diesem Wege, also durch Augenmafs, das Lebendgewicht des in Rede stehenden Tieres wohl finden. Übrigens kann auf diesem Wege, bei häufiger Anwendung dieses Verfahrens, auf eine bestimmte oder einige bestimmte Rassen durch Augenmafs das Lebendgewicht auch unmittelbar gefunden werden, und ich selbst vermag auf solche Weise das Lebendgewicht von Exemplaren der Allgauer Rindviehrasse ziemlich genau zu bestimmen.

Da nun aber die Hippographie noch nicht so weit entwickelt ist, um das Pferd schon ausschliefslich nur nach dem Fleischgewichte zu schätzen, so ist das Verfahren, das Lebendgewicht nach Augenmafs zu bestimmen, bisher noch nie in Anwendung gekommen, und hat die Praxis daher auch keine Fertigkeit darin erwerben lassen. Dieses Verfahren ist also durchaus noch unbearbeitet und daher auch noch nicht anwendbar, oder genauer gesprochen, nur in engen Grenzen anwendbar, denn es ist klar, dafs eine Fertigkeit im Bestimmen des Lebendgewichtes auf diesem

Wege nur für eine bestimmte Rasse, oder nur für eine kleine Anzahl von Rassen, sich wird erlangen lassen.

Die Bestimmung des Lebendgewichtes durch Abwägen auf Viehwagen (nicht gleich nach dem Füttern und Tränken, aber eine Reihe von Tagen hindurch immer zur nämlichen Zeit) wird jedenfalls genauere Resultate ergeben, als andere Verfahren, aber leider ist auch dieses Verfahren bei Pferden nicht leicht anwendbar. Erstlich sind solche Viehwagen nicht billig, und kleine Wirtschaften nicht immer im stande, solche Wagen anzuschaffen; dann aber auch ist es sehr schwer, mutige und scheue Pferde auf die Brücke der Wagen, wie sie gewöhnlich konstruiert sind, zu führen, und daher auch schwer, das genaue Gewicht zu finden; man kann das Pferd auch nicht sich selbst überlassen, es mufs gehalten werden, und das wird die Bestimmung des Gewichtes beeinflussen; schliefslich aber vollziehen sich ja Kauf und Verkauf von Pferden gewöhnlich unter Umständen, bei denen an ein Abwägen auch nicht gedacht werden kann.

An dem Gesagten ersieht man, dafs das Verfahren der Bestimmung des Lebendgewichtes eines Pferdes aus Abmessungen am Pferdekörper, wenn auch nicht die Sicherheit des Wägeverfahrens bieten könne, dennoch aber der allgemeinsten Anwendung fähig ist, indem dieses Verfahren nur ein Mefsband und eine Bleifeder verlangt; andererseits ist aber dieses Verfahren offenbar genauer, als das Verfahren durch Augenmafs, da es nicht auf der völlig subjektiven Beurteilung des Äufsern des Pferdes beruht, sondern auf thatsächlichen Messungsresultaten.

Zur Bestimmung des Lebendgewichtes aus Abmessungen am Tierkörper sind bezüglich des grofsen Hornviehes viele Methoden vorgeschlagen worden, nur in Bezug auf das Pferd ist diese Frage völlig unberührt gelassen. Meine Beschäftigungen mit der Bestimmung des Lebendgewichtes des grofsen Hornviehes, eben aus Abmessungen am Tierkörper, führten mich auf den Gedanken, dieses Verfahren auch beim Pferde anzuwenden; doch bevor ich auf diese letztere Frage näher eingehe, mufs ich noch erst einiges über die Anwendung dieses Verfahrens beim grofsen Hornvieh vorausschicken.

Eine der ältesten Vorschriften zur Anwendung dieses Verfahrens rührt von Dombasle her. Nach dieser Vorschrift mafs man den Brustumfang mit einem Mefsbande, anfangend vom Widerriste,

längs dem rechten Schulterblatte um die vordere Spitze des Brustknochens, zwischen den beiden Vorderfüſsen und dann wieder längs dem linken Schulterblatte wieder bis zum Widerriste. Dieser also schräg genommene Brustumfang ergab sich um so gröſser, je gröſser das Lebendgewicht des der Messung unterworfenen Tieres war, und Dombasle trug sogar das diesen Umfängen entsprechende Lebendgewicht direkt auf das Meſsband auf. In der Folge drückte man diese Vorschrift sogar durch eine Formel aus, und zwar durch

$$P = \left(\frac{m}{n}\right)^3$$

wobei m den gemessenen Brustumfang, n einen unveränderlichen numerischen Koëffizienten und P das gesuchte Lebendgewicht bezeichnet. Den Koëffizienten n bestimmte man für eine gegebene Rasse aus gegebenen Werten für P und m. Auf Grund dieser Formel stellte sogar R. Lindeneck eine Tabelle zusammen, aus der man für die französischen Rindviehrassen aus dem gegebenen Brustumfange m direkt das Fleischquantum in Kilo entnehmen kann, das man beim Schlachten des gemessenen Tieres enthält.

Von Quetelet, Donaldson und Pressler wurden Vorschriften zur Bestimmung des Lebendgewichtes des Hornviehes entwickelt, die den Tierkörper als Cylinder betrachten. Nach Quetelet z. B. miſst man den Bauchumfang (Gürtelumfang), nimmt diesen Umfang als Kreisperipherie, berechnet den demselben entsprechenden Kreisinhalt und multipliziert diese Fläche mit $^{11}/_{10}$ des Abstandes der Bugspitze des Schultergelenkes von der das hintere Ende des Sitzknochens berührenden lotrechten Linie. Sind hierbei alle Längen in Centimeter gegeben, so giebt das erhaltene Produkt direkt das Lebendgewicht des Tieres in Grammen an. Quetelet nimmt also das Gewicht eines Kubikcentimeters Tierkörpermaſs gleich 1 g an.

Nach Donaldson wird der Körperumfang des Tieres ebenso wie bei Quetelet gemessen, nur zu Cylinderlänge nimmt Donaldson den geraden Abstand von dem hintern Schulterblattende bis zur Schwanzwurzel. Der Cylinderinhalt wird alsdann in engl. Kubikfuſsen ausgedrückt, und diese Zahl, um das Lebendgewicht zu erhalten, mit dem Gewichte eines Kubikfuſses Fleisch multipliziert. Da dieses letztere Gewicht von der Wohlgenährtheit (Körperkonstitution) des Tieres abhängt, so giebt zu dem Zwecke Donaldson folgende Zahlen:

	Gewicht eines Kubikfuſs Fleisch in Pfunden		
	I	II	III
für mäſsig fettes Fleisch . . .	51,5 . .	49,26 . .	48,38
für sehr fettes Fleisch	53,4 . .	51,50 . .	51,13

wobei die Abteilungen I, II, III sich auf das bessere oder schlechtere Gewicht von den Tieren beziehen.

Nach Pressler wird dieselbe Cylindergrundfläche genommen, wie bei Quetelet und Donaldson, nur als Cylinderhöhe nimmt er den geraden Abstand der Kopfpunkte zwischen den Hörnern bis zum hintern Höcker des Sitzknochens. Der Inhalt dieses Cylinders wird dann noch mit einem empirischen Koëfficienten multipliziert, um das Lebendgewicht zu erhalten.

Auſser dieser Vorschrift hat Pressler, der überhaupt sich vielfach mit der Bestimmung des Lebendgewichtes der Tiere, durch Abmessungen am Tierkörper selbst, beschäftigt hat, auch noch zwei andere Vorschriften gegeben, von denen die eine der von Dombasle gegebenen ähnlich, die andere aber völlig neu ist. Die erstere besteht in folgendem.

Sind B und b die Breitumfänge zweier Tiere, gemessen wie Dombasle vorschreibt, und G und g die Lebendgewichte dieser beiden Tiere (selbstverständlich zu einer Rasse gehörig), so darf man zufolge der oben gegebenen Formel setzen:

$$B^3 : b^3 = G : g, \text{ also } G = B^3 \frac{g}{b^3}.$$

Ist demnach für ein Tier der Wert $g : b^3$ gegeben, so kann man für jedes andere Tier, für welches B gegeben ist, das Lebendgewicht G finden.

Die andere Presslersche Vorschrift besteht in folgendem. Man berechne die dem nach Dombasle gemessenen Brustumfange entsprechende Kreisfläche und multipliziere diese mit folgender, mit dem Meſsbande auf dem Tierkörper zu bestimmenden Länge: vom rechten Hinterhöcker des Sitzknochens zur rechten Bugspitze um die Brust und linke Bugspitze zum linken Hinterhöcker des Sitzknochens und weiter wieder bis zum rechten Hinterhöcker des Sitzknochens. Das erhaltene Produkt wird nun noch zur Ermittelung des gesuchten Lebendgewichtes mit einem empirisch zu bestimmenden Koëffizienten multipliziert.

Endlich giebt er aber auch noch Vorschriften zur Bestimmung

des Lebendgewichtes durch Berechnung aus Abmessungen am Tierkörper, bei denen der letztere als Prisma genommen wird. So schlägt unter anderm Strachnitz vor, aus dem nach Donaldson gemessenen Umfange, als Kreisperipherie betrachtet, den dieser Peripherie entsprechenden Durchmesser zu bestimmen, das Quadrat dieses Durchmessers mit dem Abstande der Mitte des Widerristes von dem Hinterhöcker des Sitzknochens zu multiplizieren und dieses Produkt durch empirisch zu bestimmende Koëffizienten (verschiedene für verschiedene Rassen und Körperkonstitutionen) zu teilen. Ist D der erwähnte Durchmesser, L der erwähnte Abstand, C der statthabende numerische Coefficient und x das gesuchte Lebendgewicht, so wird die Vorschrift von Strachnitz durch folgende Formel ausgedrückt:

$$x = \frac{D^2 . L}{C}.$$

Sind demnach für ein Tier einer gegebenen Rasse die Quantitäten x D und L bekannt, so kann man durch die vorstehende Formel C berechnen, das dann für alle Exemplare dieser Rasse, die von der nämlichen Körperkonstitution sind, gilt.

Schon a priori kann man zugestehen, dafs die Vorschrift von Dombasle, wie auch die ihr ähnliche von Pressler, die ungenauesten Resultate geben müssen, da diese nur eine Abmessung am Tierkörper in Berücksichtigung ziehen, während doch die tägliche Erfahrung lehrt, dafs auch bei einer und derselben Viehrasse gleichen Brustumfängen (nach Dombasle genommen) durchaus nicht stets gleiche Körperlängen entsprechen, also auch gleichen Brustumfängen durchaus nicht stets gleiche Lebendgewichte entsprechen werden.

Schon genauere Resultate müssen die anderen Vorschriften von Pressler und die von Quetelet und Donaldson geben, bei denen der Tierkörper als Cylinder angenommen wird, da diese Vorschriften Abmessungen am Tierkörper nach zwei Dimensionen in Berücksichtigung ziehen. Aber auch diese Methoden sind von Fehlerquellen durchaus nicht frei, und man kann gegen dieselben gewichtige Einwendungen machen. Der Vorschrift von Pressler kann man den Vorwurf machen, dafs der von ihm zur Messung vorgeschlagene Abstand des Kopfpunktes zwischen den Hörnern von der Schwanzwurzel durchaus nicht eine für eine gegebene Viehrasse so charakteristische Gröfse ist, sondern von der Halslage

des Tieres sehr beeinflufst wird. Bezüglich der Voraussetzung von Quetelet über das mittlere Gewicht eines Kubikcentimeters Tierkörpermafse kann man sofort einwenden, dafs dieses Gewicht durchaus in Abhängigkeit steht von der Körperkonstitution; im schlecht genährten Tierkörper herrscht das Gewicht der schweren Knochen vor, und im gut genährten das leichte Fett. Was schliefslich die nach Donaldson als Tierkörperlänge zu nehmende Gröfse betrifft, so kann man hier denselben Einwand, wie schon oben bei Pressler, machen. Von zwei Tieren von gleichem Lebendgewichte wird die von Donaldson vorgeschlagene oben erwähnte Länge gröfser sein bei dem Tiere, das lotrecht gestellte Schulterblätter hat, und sie wird kleiner sein bei dem mit schräger gerichteten Schulterblättern. Aber unabhängig von diesen Einwürfen wird dennoch das durch die Vorschrift von Donaldson erlangte Resultat weniger ungenau sein, als das durch das Queteletsche Verfahren gefundene, und wiederum dieses wird genauer sein, als das durch die Presslersche Formel

$$G = B^3 \cdot \frac{g}{b^3}$$

gefundene Resultat.

Jedenfalls werden genauere Resultate solche Verfahren geben, die sich auf zwei Abmessungen zwischen fester bestimmten und beständigeren Punkten gründen. Solche Verfahren sind nun die zweite oben gegebene Vorschrift von Pressler und die Vorschrift von Strachwitz, wobei die letztere vor der ersteren einen, wenn auch nur äufsern, aber dennoch praktisch wichtigen Vorzug besitzt. Die nach der Presslerschen Vorschrift auszuführende Längenabmessung am Tierkörper kann häufig deshalb nicht ausgeführt werden, weil nicht alle Tiere das Mefsband zwischen der Schwanzwurzel und den hinteren Höckern des Sitzbeines durchzuführen gestatten. Die für das Strachwitzsche Verfahren verlangten Abmessungen können dagegen immer genau und leicht ausgeführt werden.

Die von mir hier gemachten Bemerkungen werden völlig gestützt durch die auf meine Initiative hin von dem Studierenden des landwirtschaftl. Instituts in Nowo-Alexandria Herrn Wyscheslawzew[1]) ausgeführten Bestimmungen des Lebendgewichtes vieler Exemplare der Allgauer und Ukrainer Rindviehrassen aus Abmes-

1) Gedruckt in den Schriften des Institutes Band II.

sungen am Tierkörper selbst, wobei eben die Berechnungen des Lebendgewichtes nach den oben gegebenen Vorschriften ausgeführt werden. Hierbei ergeben sich in Kilo die gröfsten Abweichungen des berechneten Lebendgewichtes von dem durch die Wage bestimmten folgendermafsen:

Nach der Methode von	Allgauer mehr	Allgauer weniger	Ukrainer mehr	Ukrainer weniger
	als das wirkliche Lebendgewicht			
Strachwitz	20,1	19,1	19,9	18,1
Donaldson	30	26	35,1	25,4
Quetelet	—	52,9	137,9	—
Pressler, Verfahren I gemessene Länge von den Hörnern bis zur Schwanzwurzel.	51,8	43,0	56,2	62,5
Verfahren II	40,9	57,3	56	62,5
Dombasle	43,6	56,5	69,2	75,9

Die alljährlich mit dem Studierenden des landwirtschaftl. Institutes in Neu-Alexandria von mir ausgeführten Bestimmungen des Lebendgewichtes des Rindviehes aus Abmessungen am Tierkörper haben die von mir oben gemachten Bemerkungen immer wieder von neuem bewahrheitet, dafs nämlich in der That die Vorschrift von Strachwitz nicht nur die genauesten Resultate giebt, sondern auch in der Anwendung am bequemsten ist. Aus diesem Grunde habe ich nun auch beim Pferde dieser Vorschrift mich bedient, nahm aber dabei als Prismenlänge den auf dem Pferdekörper gemessenen Abstand des vorderen Schulterblattendes (Bugspitze) von dem hinteren Höcker des Sitzbeines. Den ersten Punkt wählte ich, weil er unvergleichlich bestimmter ist, als die Mitte des Widerristes, und ich meine, dafs das Verfahren von Strachwitz auch beim Rindvieh noch genauere Resultate geben werde, falls man auch hierbei der von mir beim Pferde vorgeschlagenen Längenabmessungen sich bedienen würde. Auch die Tabelle von Kluwer zur Bestimmung des Lebendgewichtes des Rindviehes, der eben als zweite Abmessung die von mir vorgeschlagene zu Grunde liegt (die erste Abmessung ist, wie Strachwitz vorschlägt, der Gürtelumfang), stützt meine Bemerkung gut.

Im folgenden will ich nun die numerischen Grundlagen des von mir vorgeschlagenen Bestimmungsverfahrens näher auseinandersetzen.

Indem ich hauptsächlich den praktischen Wert dieses Verfahrens im Auge hatte, wandte ich dasselbe vor allem auf das erwachsene Arbeitspferd aus der südrussischen Steppe an. Zu diesem Behufe wurden 25 Exemplare von dem genannten Typus gemessen und gewogen, und das aus den Abmessungen berechnete Lebendgewicht mit dem durch die Wage bestimmten verglichen. Diese Vergleichung ergab einen mittleren numerischen Koëffizienten, vermittelst dessen man das berechnete Lebendgewicht dem faktischen nahe bringen kann. Bei dieser Vergleichung ergab sich aber auch eine Abhängigkeit dieses empirischen numerischen Coefficienten von der Körperkonstitution des Tieres, und es erwies sich als notwendig, diesen empirischen Koëffizienten für die verschiedenen Körperkonstitutionen besonders zu nehmen; und zwar für sehr magere, mittlere und sehr wohlgenährte Konstitutionen.

Die folgenden Zahlen zeigen den Gang meiner Rechnungen, dabei bezeichnet G das wirkliche Lebendgewicht des Pferdes in Kilo, U den Gürtelumfang des Pferdes, L die oben näher beschriebene Länge (U und L wird in Centimeter gegeben) und C den erwähnten empirischen numerischen Koëffizienten, der durch den Ausdruck

$$\frac{D^2 L}{G} = C \text{ wobei } C = \frac{U}{3{,}14} \text{ ist,}$$

bestimmt ist.

Nr.	Körperkonstitution	G in Kilo	U Centimeter	L Centimeter	C
1	mager	274	160	150	1421,11
2	„	343	175,5	155	1411,57
3	„	372	179	156	1362,48
4	sehr mager	282	162,5	155	1471,98
5	mittel	294	162,5	137	1247,94
6	„	397	173	157,5	1204,02
7	„	333	170	150	1320,33
8	„	311	167,5	143	1312,79
9	„	327	162,5	150	1228,46
10	„	298	157,5	142	1198,43

Nr.	Körperkonstitution	G in Kilo	U Centimeter	L Centimeter	C
11	mittel	307	160	137	1158,43
12	„	376	171,5	155	1229,38
13	„	368	169	154	1212,16
14	„	352	167,5	145	1172,01
15	„	348	167,5	142	1160,95
16	„	335	170	142	1242,45
17	„	321	165	151	1298,53
18	„	438	181	168	1274,33
19	„	421	175,5	160	1187,15
20	„ m. starkem Vorderteile	425	178	152,5	1152,76
21	„ m. breitem Hinterteile	311	170	146	1376,03
22	wohlgenährt	372	162,5	147	1058,26
23	„	413	173	151	1109,61
24	„	343	160	145	1097,39
25	„	339	162,5	142	1121,78

Aus den gefundenen Zahlen erweist sich, dafs für ein Arbeitspferd von mittlerer Leibeskonstitution im Mittel C = 1233,95, für ein mageres Pferd C = 1414,68 und für ein sehr wohlgenährtes Pferd C = 1096,76 ergiebt.

Mit diesen Koëffizienten habe ich nun mit Hilfe der gegebenen Gröfsen U und L die Lebendgewichte B berechnet, und dabei ergaben sich folgende Unterschiede:

Nr.	Körperkonstitution	G	B	Unterschied G—B
22	wohlgenährt Koëff. C = 1096,76	372	340	32
23		413	417	— 4
24		343	343	0
25		339	348	— 9
5	von mittlerer Körperkonstitution C = 1233,95	294	297	— 3
6		397	387	10
7		333	356	—23
8		311	331	—20
9		327	325	2
10		298	289	9
11		307	288	19
12		376	374	2

Nr.	Körperkonstitution	G	B	Unterschied G—B
13	von mittlerer Körperkonstitution C = 1233,95	368	361	7
14		352	334	18
20		425	397	28
15		348	327	21
16		335	337	— 2
21		311	346	—35
17		321	337	—16
18		438	452	—14
19		421	405	16
1	mager C = 1416,78	274	274	0
4		282	292	—10
2		343	341	2
3		372	357	15

Aus den vorstehenden Zahlen lassen sich nun folgende Schlüsse ziehen.

1. Mit Ausnahme von zwei Fällen, Nr. 20 und 21, wo ich es offenbar mit zwei nicht normal gebauten Tieren zu thun hatte, ist der Maximalunterschied zwischen dem wirklichen und dem mit dem mittleren numerischen Koëffizienten berechneten Lebendgewichte etwa 20 Kilo, oder sogar noch kleiner.

2. Die vorstehenden Zahlen zeigen ferner an, dafs wenn man das Lebendgewicht mit dem der Körperkonstitution des Tieres entsprechenden mittlern numerischen Koëffizienten C berechnet, das berechnete Totallebendgewicht einer ganzen Partie Pferde dem wirklichen Lebendgewichte dieser Partie sehr nahe komme, im gegebenen Falle pro Haupt um weniger als 2 Kilo.

3. Für eine noch gröfsere Partie als 25 Pferde wird also das berechnete Totallebendgewicht der gesamten Partie der Summe der wirklichen Lebendgewichte noch näher kommen, wenn man hierbei das unter 2 Gesagte berücksichtigt.

Gehen wir nun zur praktischen Anwendung der hier entwickelten Vorschrift über. Solange für eine gegebene Pferderasse der empirische Koëffizient noch nicht bekannt ist, ist es geboten, denselben durch wenigstens 10 Exemplare dieser Rasse, von mittlerer Körperkonstitution, auf die beschriebene Weise zu bestimmen. Bei Ausführung der Messungen am Pferdekörper mufs das Pferd

auf horizontalem Boden in völlig ungezwungener Weise stehen; die Füfse müssen lotrecht gerichtet sein, und der Rücken sich völlig natürlich legen. Das Mefsband ist alsdann glatt, ohne irgendwie gedehnt zu werden, in geradem Zuge, an den Körper anzulegen, um die geforderten Längenabmessungen zu bestimmen. Zur gröfseren Sicherheit mufs man den Gürtelumfang zweimal messen, und die Körperlänge messe man auf der rechten und linken Seite und gebrauche bei der Berechnung stets das Mittel aus den betreffenden zwei Messungen.

So erhält man ein L und ein U, aus dem man, wie oben angegeben ist, D bestimmt. Auf diese Weise ergeben sich zehn verschiedene Koëffizienten C, deren Mittel dann der vorläufige empirische Koëffizient für diese Pferderasse ist.

Zur leichteren Handhabung des hier vorgeschlagenen Verfahrens habe ich auf das in Centimeter geteilte Mefsband die dem gemessenen U entsprechenden D direkt aufgetragen. Das geschieht sehr leicht, wenn man je 201 cm in 64 gleiche Teile teilt (jeden dieser Teile kann man noch in 10 gleiche Teile teilen) und auf das Mefsband der Centimeterteilung gegenüber aufträgt. Die Ablesung auf dieser Teilung bei der Gürtelumfangmessung giebt dann unmittelbar das verlangte D. Man hat dann nur D mit sich selbst und mit L zu multiplizieren und mit dem gefundenen empirischen Koëfficienten C zu dividieren, um das Lebendgewicht des der Messung unterworfenen Pferdes in Kilo zu erhalten.

Auch nach einer Abhängigkeit zwischen Lebendgewicht und Wuchs des Pferdes habe ich gesucht.

Schon oben bei Erwähnung der Methode von Dombasle wurde hingewiesen, dafs man nur sehr ungenaue Resultate erhalten könne, wenn man eine Bestimmung des Lebendgewichtes aus Abmessungen am Tierkörper selbst, nur auf Abmessungen an einer einzigen Stelle des Körpers gründet, und dieses bezieht sich durchaus auch auf das Pferd, bei dem, wie bekannt, die Längenverhältnisse der einzelnen Körperteile durchaus nicht beständig sind. Auf der andern Seite ist aber die im Widerriste gemessene Höhe des Pferdes anerkanntermafsen eine für die Praxis so wichtige Gröfse, dafs ich dem Verlangen nicht widerstehen konnte, wenigstens zu suchen, ob eine Abhängigkeit zwischen Lebendgewicht und Wuchs des Pferdes vorhanden sei. Hierbei ergaben sich für die der Messung

unterworfenen oben angeführten 25 Pferde südrussischen Steppenschlages folgende Resultate. Da alle diese Pferde völlig erwachsen waren, so konnte die Höhe im Widerriste als abgeschlossene Gröfse betrachtet werden.

Lebendgewicht in Kilo auf je 1 cm Höhe im Widerriste.
(Die erste Zahl die des Pferdes, die zweite die Widerristhöhe in Centimeter, die dritte die Anzahl Kilo.)

I. sehr wohlgenährte Pferde.

22	151	2,46
23	150	2,75
24	142	2,41
25	140	2,42

II. von mittlerer Körper-.konstitution.

5	147	2,00
6	157,5	2,52
7	147	2,26
8	151	2,05
9	146	2,23
10	145	2,05
11	143,5	2,13
12	156	2,41
13	151	2,43
14	147	2,39
15	146	2,38
16	154	2,17
17	149	2,15
18	159	2,75
19	156	2,69
20	152,5	2,78
21	152,5	2,03

III. von sehr magerer Körperkonstitution.

1	150	1,82
2	154	2,22
3	155	2,40
4	145	1,94

Aus diesen Zahlen ergiebt sich somit, dafs bei einem Arbeitspferde von erwähnter Herkunft und von mittlerer Körperkonstitution im Mittel je einem Centimeter in der Wideeristhöhe 2,31 kg Lebendgewicht entsprechen, bei einem sehr wohlgenährten Tiere aber 2,5 kg, bei einem mageren dagegen nur 2,09 kg.

Schon a priori kann man behaupten, dafs auch in dieser Hinsicht den einzelnen Pferderassen verschiedene Zahlen entsprechen werden. Leider habe ich in dieser Richtung nur 6 Bestimmungen ausführen können; 3 an Pferden arabischer Rasse und 3 an Pferden der Clydesdaleschen Rasse. Bei der arabischen Rasse entsprechen je einem Centimeter in der Widerristhöhe 2,1 kg Lebendgewicht, bei der Clydesdaleschen Rasse dagegen 3,2 kg. Dieser grofse Unterschied wird unter anderem dadurch erklärlich, dafs das schwere Clydesdalepferd, das dem orientalischen Typus so nahe steht, bei seinem umfangreichen, auf kurzen Beinen stehenden

Rumpfe nur einen relativ kleinen Wuchs im Widerriste hat, und daher kommt auf je 1 cm Höhe ein so grofses Lebendgewicht. Auch das Folgende begründet dieses.

Im Landesgestüte der Livländischen Ritterschaft zu Torgel wurden erwachsene Zuchtexemplare einiger Rassen gewogen,[1]) und durch die bekannte Höhe dieser Pferde fand ich alsdann folgende Zahlen (Anzahl Kilo Lebendgewicht auf je 1 cm Widerristhöhe)

Rasse	Alter	Anzahl Kilo	
Klepper, Hengst	— 4 Jahre	— 2,81	im Mittel 2,76
— Stute	— 4 „	— 2,93	
— Hengst	— 5 „	— 2,78	
— Hengst	— 4 „	— 2,65	
Ardenno Araber-Hengst	— 2 „	— 2,71	
Ardenno Klepper-Stute	— 3 „	— 3,10	im Mittel 2,85
desgl.	— 4 „	— 3,00	
desgl.	— 4 „	— 2,80	
desgl.	— 4 „	— 2,70	
desgl.	— 4 „	— 2,65	

Aus diesen Zahlen ersieht man, wie, infolge der Beimischung von Ardennerblut zum kurzbeinigen orientalischen Typus, die Ardenno-Klepperstuten in dieser Hinsicht einander nahe stehen, und dafs im Mittel bei denselben je 1 cm Widerristhöhe 2,85 kg Lebendgewicht entsprechen; dagegen bei dem Vollblut-Klepper und dem Ardenno-Araberhengste, also Tieren mit geringerem Vorherrschen orientalischen Blutes, nur 2,76 kg. In beiden Fällen hat sich also ein gröfseres Gewicht ergeben, als oben beim Arbeitspferde, und das wohl aus dem Grunde, weil dieser Typus infolge der nicht geringen Beimischung von orientalischem Blute sehr hochbeinig ist; die Klepper dagegen, die Arabo-Ardenner und die Ardenner-Klepper, die dem orientalischen Typus näher stehen, haben erstlich einen massiveren Bau und sind nicht hochbeinig.

Nicht minder von Interesse für die hier betrachtete Frage sind die Resultate der von dem französischen Gelehrten Borlemand an Pferden ausgeführten Abmessungen und Wägungen. Hierbei wurde erhalten:

1) Das Landesgestüt der Livländischen Ritterschaft zu Torgel. A. Middendorff, Dorpat 1872, S. 65 u. 69.

Widerristhöhe Grenzen	Widerristhöhe Mittel	Lebendgewicht in Kilo	Auf 1 cm Widerristhöhe Kilo
160 — 165	162,5	559,5	3,44
156 — 160	158	539,5	3,41
152,5 — 156	154	403,7	2,62
147 — 152,5	149,7	342,8	2,28

Auch diese Zahlen zeigen evident, dafs das Lebendgewicht pro 1 cm Widerristhöhe, entsprechend der oben gemachten Bemerkung, um so gröfser ist, je stärker, massiver und schwerer das Pferd ist; hierbei schwankt dieses Gewicht pro Centimeter Widerristhöhe in der Weise, dafs für die massivsten Pferde 3,4 kg und für die leichtesten ungefähr 2,1 kg erhalten werden.

Um die Abhängigkeit zwischen Lebendgewicht und Alter klar zu legen hatte ich nur spärliches Material, und zwar standen mir zu Gebote die numerischen Angaben aus dem oben erwähnten Torgel'schen Gestüte über Klepper, Finnländer, Ardenner und Klepper-Ardenner; aufserdem untersuchte ich selbst 3 Hengste (Arbeitspferde südrussischer Herkunft) und hatte schliefslich noch die Angaben über Wuchs, Lebendgewicht und Entwickelung zweier Hengste der anglo-normandischen Rasse (Blut: $^3/_4$ engl. Renner und $^1/_4$ normand.). Ungeachtet dieses spärlichen Materiales konnte doch die aufgeworfene Frage in gewisser Hinsicht beantwortet werden, namentlich wenn man das mir vorliegende Material in dreierlei Hinsicht näher betrachtet. Nämlich wenn bekannt ist: 1. Das Lebendgewicht des eben geborenen Füllens; 2. die Änderung des Lebendgewichtes im ersten Lebensjahre, und 3. das Lebendgewicht des Pferdes nach Abschlufs seines Wuchses in die Höhe.

Bezüglich des Lebendgewichtes der Füllen bei der Geburt hatte ich folgende Daten: (in Kilo)

Nach Middendorff.

	Hengst	Stute
Klepper	38,4	36,0
Finnländer . . .	45,8	44,2
Ardenner . . .	42,5	43,8
Klepper-Ardenner	42,5	39,8
Ardenno-Klepper .	40,9	40,5

Meine Wägungen.

	Hengst
Arbeitspferd, südruss. Herk.	49,1
Anglo-normand.	42,1

Folglich ist das Lebendgewicht der Füllen bei der Geburt beinahe dasselbe, wie das der Kälber der schweren Rindviehrassen;

bei den Pferden ist es aber relativ gröfser, das Lebendgewicht der Stuten der angegebenen Rassen circa 60—120 kg weniger, als die Kühe derjenigen Rassen wiegen, deren Kälber bei der Geburt ein Lebendgewicht um 40 kg herum haben.

Bezüglich der Zunahme des Lebendgewichtes in den ersten 12 Lebensmonaten hatte ich folgende Angaben von Middendorff, die sich auf die oben angeführten Rassen beziehen:

Mittlerer Zuwachs in 1 Monat.

Monat	Gewicht in Kilo	Höhenwuchs in Centimtr. Höhe 147
1	33,0	7,50
2	27,4	6,00
3	23,3	4,33
4	18,8	4,00
5	16,7	2,75
6	18,4	2,25
7	19,6	2,25
8	16,7	2,25
9	19,6	2,25
10	10,2	1,66
11	9,0	1,25
12	9,8	1,25
13	4,9	1,25
14	4,9	1,25

Meine Messungen an drei Füllenhengsten der Arbeitspferderasse und zwei Füllenhengsten der anglo-normandischen Rasse ergaben folgende Zahlen:

	Mittlere Angaben für die 3 Füllen (Arbeitspferd), Höhe 148,5.		Mittlere Angaben für die 2 Füllen Anglo-normand., Höhe 147.	
Monat	Zuw. d. Lbdg. i. Ko.	Höhenzuw.	Zuw. d. Lbdgew.	Höhenzuw.
1	30,7	9,00	28,2	7,50
2	28,6	8,25	26,2	8,00
3	24,9	5,75	24,9	7,50
4	21,2	5,00	22,1	6,33
5	19,6	3,75	19,6	5,00
6	16,3	3,00	20,4	6,33
7	18,8	3,00	20,4	5,75
8	18,4	3,00	18,8	3,75

Monat	Zuw. d. Lbdg. i. Ko.	Höhenzuw.	Zuw. d. Lbdgew.	Höhenzuw.
9	15,5	2,50	15,9	2,50
10	12,2	2,50	14,3	2,00
11	10,6	1,00	11,4	1,66
12	10,6	0,66	11,4	1,33

Aus diesen Zahlenangaben ersieht man, dafs der Zuwachs des Lebendgewichtes, wie auch der des Wuchses in die Höhe, mit dem Erwachsen kleiner werden, wobei der letztere schneller und weniger regelmäfsig abnimmt, als der erstere; denn z. B. im zwölften Lebensmonate ist der Höhenzuwachs 6 mal kleiner, als im ersten Monate, während der Zuwachs an Lebendgewicht dann nur 3 mal kleiner ist, als im ersten Monate. Mit anderen Worten, das Pferd wird mit zunehmendem Alter, solange es noch in die Höhe wächst, immer massiver und breiter. Ferner ersieht man aus den vorstehenden Zahlenangaben, dafs die Zunahme des Lebendgewichtes vom 5. bis zum 7. Monate beinahe 0 ist, was offenbar mit dem Entwöhnen des Füllens von der Stute zusammenhängt.

Die von Middendorff näher untersuchten Pferderassen wachsen schneller in den ersten Monaten des ersten Jahres, aber dieses Wachsen sinkt zum Ende des Jahres hin sehr schnell; eine Erscheinung, die eine Frühreife anzeigt, und gerade das Gegenteil ist von dem, was man bei den Füllen der anglo-normandischen Rasse beobachtet.

Was die Entwickelung bis zum vollen Erwachsen anbelangt, so zeigen das die folgenden Zahlenangaben:

	Lebendgewicht in Kilo, am Ende des Lebensjahres				
Rasse	1	2	3	4	5
Klepper	242	323		414	421
Finnländer	251	341			
Ardenner	312	371			
Klepper-Ardenner . .	253				
Ardenno-Klepper . . .	277	346		389	458
Arbeitspferd, südruss. .	268	339	360		373
Anglo-normand. . . .	276	366	395	417	439

Bezüglich der Zunahme in der Höhe giebt Ammond folgende Angaben. Im Mittel nimmt das Pferd zu

im 1. Lebensjahre	38,00	cm,	
„ 2. „	12,66	„	
„ 3. „	7,66	„	
„ 4. „	3,66	„	
„ 5. „	1,33	bis	2,00 cm

In Summa ungefähr 63 cm.

Aus diesen Zahlen lassen sich nun folgende Schlüsse ziehen:

Schon am Ende des ersten Lebensjahres hat das Pferd 0,7 seines Lebendgewichtes im ausgewachsenen Zustande; am Ende des zweiten Lebensjahres 0,8 bis 0,9 dieses Lebendgewichtes, das bei langsam wachsenden Rassen wohl erst am Ende des fünften Lebensjahres sich voll einstellt (anglo-normand. Füllenhengst). Drückt man den Höhenzuwachs in Prozenten der Widerristhöhe des Pferdes im erwachsenen Zustande aus, so beträgt dieser Zuwachs im ersten Lebensjahre 60 pCt., im zweiten ungefähr 20 pCt., im dritten ungefähr 7 pCt., im vierten beinahe 3 pCt. u. s. w. Es erfolgt also beim Pferde die Zunahme an Lebendgewicht und in der Höhe im ersten Lebensjahre unglaublich schnell, beinahe viermal schwächer und langsamer gehen diese Zunahmen im zweiten Lebensjahre vor sich, und weiterhin sind diese Zunahmen beinahe verschwindend. Dieses weist mit zwingender Gewalt darauf hin, dafs die Füllen im ersten Lebensjahre durchaus so gehalten werden müssen, dafs ihre Entwickelung in keiner Hinsicht Störung erleide, denn jede Störung in der Entwickelung während der ersten Woche des ersten Lebensmonates wird viel nachteiligere Folgen für die Zukunft haben, als selbst eine während eines ganzen Monates anhaltende Krankheit im zweiten Lebensjahre.

Betrachten wir noch den Zusammenhang zwischen Lebendgewicht und Rasse.

In den folgenden Tabellen führe ich die Lebendgewichte der bekanntesten Pferderassen an, soweit diese Angaben bisher durch Druck bekannt gemacht sind. Hinsichtlich der russischen Pferderassen habe ich mich teils schon veröffentlichter Angaben, teils brieflicher Mitteilungen, teils aber auch eigener Bestimmungen nach den oben auseinander gesetzten Ursachen bedient. Freilich sind die angeführten Zahlen nicht einmal genaue mittlere Werte des Lebendgewichtes der angeführten Rassen, dessenungeachtet aber ge-

nügen diese Zahlen doch, die Variationen in dem Lebendgewicht der verschiedenen Pferderassen einigermafsen zur Anschauung zu bringen. Die Pferderassen habe ich in 3 Gruppen verteilt, von denen jede wiederum, bezüglich der Körperkonstitution, in 2 Abteilungen zerfällt.

I. Grofswüchsige Rassen.

a) schwerer Körperbau.

	Höhe in Centim.	Lebendgew. in Kilo
Lastzugpferd aus der Camp. di Roma	174,5	694
Belgisches Lastzugpferd	172	655
Boulogner „	167,5—170	634
Engl. Dray Horse	170	614
Clydesdale	163,5—165,5	614
Amerikan. Lastzugpferd Conestago .	165,5	593
Pinzgauer	165,5	593
Bitjuk	161,5—165,5	573

b) leichterer Körperbau.

	Höhe in Centim.	Lebendgew. in Kilo
Oldenburger	170	552
Anglo-normand.	170	552
Orlowsche	161,5—165,5	532
Dongolo in Afrika	165,5—170	532
Persische	165,5	491
Mecklenburgische	161,5	511
Hunter	161,5—165,5	491
Englischer Renner.	161,5—165,5	511
Amerikanischer Traber	161,5—165,5	491
Postoptschins. Reitpferd	159—161,5	491

II. Mittelwüchsige Rassen.

a) schwerer Körperbau.

	Höhe in Centim.	Lebendgew. in Kilo
Ardenner . .	157—159,5	532
Suffolk . . .	157—159,5	532
Percheron . .	152,5—157,0	511

b) leichterer Körperbau.

	Höhe in Centim.	Lebendgew. in Kilo
Norfolk Traber . .	157	511
Kirgisische . .	152,5—157	511
Arabische . .	148,5—152,5	470
Berber . . .	148,5—152,5	470
Donsche . . .	152,5—157	415

III. Kleinwüchsige Rassen.

a) schwerer Körperbau.

	Höhe in Centim.	Lebendgew. in Kilo
Finnländer	148,5—152,5	409
Mesensche	143,5—148,5	389
Esthländer	139,5—143,5	368
Kazansche	143,5	307
Skyros aus Griechenland	139,5—143,5	266
Poln. Dorfrasse	130,5	245
Ekimess. Pony	139,5	225
Schott. Pony	157,5—161,5	143

b) leichterer Körperbau.

	Höhe in Centim.	Lebendgew. in Kilo
Türkische	143,5—148,5	368
Arbeitspferde aus der südrussischen Steppe	143,5—148,5	348
Lesghinische	139,5	327
Baschkirische	139,5	327

Nimmt man zufolge dieser Angaben als Lebendgewicht der gröſsten und schwersten Lastzugpferde, also das aus der Campagna di Roma, zu 694 Kilo, und das der kleinsten aller Pferderassen, der schottländischen Ponys zu 143 Kilo an, so ist die letztere Rasse beinahe fünfmal leichter, als die schwerste Rasse.

Interessant war es mir noch, das Lebendgewicht des Pferdes mit dem der übrigen Haustiere zu vergleichen. (S. Tabelle S. 303.)

Schon à priori kann man behaupten, daſs der Unterschied zwischen den Racen um so gröſser sein werde, je länger die betreffende Art kultiviert worden ist und je plastischer die ihr eigentümlichen Eigenschaften sind. Da der Wuchs und das Lebend-

gewicht sehr wichtige und charakteristische Attribute einer Rasse bilden, so haben die Verschiedenheiten in dieser Hinsicht wichtige kulturelle Bedeutung, und auf Grund der gefundenen Zahlengröfsen über die Veränderbarkeit des Lebendgewichtes und des Wuchses, also auch des Veredlungszustandes, mufs man dem Hunde den ersten Platz einräumen, nach dem Hunde kommt dann das Pferd, und erst auf dritter Stufe folgen alle anderen Haustiere. Hierbei ist noch besonders charakteristisch, dafs für die wichtigsten Haustierarten, nach Hund und Pferd, die schwersten Rassen derselben um gleichviel schwerer sind, als die leichtesten, und zwar $3\frac{1}{2}$ mal schwerer.

Arten	Rasse	Lebendgewicht in Kilo	Um wieviel die schwersten schwerer sind als die leichtesten
Hund	Neufundl. u. dänische Dogge	61	50
	Zwerg-Schofshündchen .	1,2	
Pferd	Lastzugpferd aus der Campagna di Roma .	694	5
	Schott. Pony	143	
Schwein	grofse Lincolnshire . .	286	3,5
	kleine Yorkshire . . .	81	
Rind	Simmenthaler	819	3,5
	Hasli und die polnische Dorfrasse	245	
Schaf	Bergamsche	98	3,5
	Electoral	28	

Rekapitulation:

1. Da das Schätzen des Lebendgewichtes des Pferdes durch Augenschein noch sehr unbearbeitet ist und man nicht überall der Wage zur Bestimmung des Lebendgewichtes eines Pferdes sich bedienen kann, so verdient die Methode der Bestimmung des Lebendgewichtes aus Abmessungen am Pferdekörper selbst durchaus volle Beachtung. 2. Hierbei werden diejenigen Methoden genauere Resultate geben, die sich auf Abmessungen gründen, welche wenigstens an zwei durch gröfsere Beständigkeit sich auszeichnenden Stellen des Körpers ausgeführt sind. Dabei ist es aber zur Erlangung genauer Resultate sehr wichtig, die nötigen empirischen Koëffizienten

nicht nur für die einzelnen Rassen, sondern auch für die verschiedenen Körperkonstitutionen einzeln zu bestimmen. 3. Wenngleich auch auf diesem Wege das Lebendgewicht eines einzelnen Pferdes nur sehr genähert bestimmt werden kann, so ist doch die durch dieses Verfahren bestimmte Summe des Lebendgewichtes einer ganzen Partie Pferde sehr nahe der Summe des wirklichen Lebendgewichtes dieser Pferde. 4. Angenähert kann das Lebendgewicht eines Pferdes in Kilo gefunden werden, wenn man die in Centimetern ausgedrückte Widerristhöhe des Pferdes multipliziert mit 2,2 bei Pferden von zartem Bau und leichter Körperkonstitution, dagegen mit 2,8 bei Pferden von schwerem massivem Bau; bei Pferden von mittlerem Bau nimmt man ein Mittel zwischen diesen Extremen.

5. Das Verhältnis des Lebendgewichtes des eben geborenen Füllens zu dem der Stute ist nur wenig gröfser. als das entsprechende Verhältnis beim Rinde. 6. In den ersten Lebensmonaten geht beim Füllen das Wachsen in die Höhe und die Zunahme an Lebendgewicht viel schneller vor sich, als in den folgenden Monaten. Dabei aber nimmt die Zunahme des Lebendgewichtes langsamer ab, als das Wachsen in die Höhe; hieraus ersieht man den allmählich sich steigernden Einflufs der Kräftigung der Knochen und überhaupt des ganzen Rumpfes des Pferdes. 7. Indem ein Füllen bei der Geburt ungefähr 10 % des Lebendgewichtes in erwachsenem Zustande wiegt, erlangt es bis zum Ende des ersten Lebensjahres beinahe 70 % dieses Lebendgewichtes, so dafs es also im ersten Lebensjahre um mehr als 50 % des Lebendgewichtes im erwachsenen Zustande zunimmt. Drückt man die Widerristhöhe des Pferdes im erwachsenen Zustande durch 100 aus, so fallen davon 60 % allein auf das erste Lebensjahr. Aus diesem ersieht man, dafs in Bezug auf die Entwickelung des Pferdes das erste Lebensjahr das wichtigste ist. 8. Die schwerste Pferderasse ist beinahe 5 mal schwerer, als die leichteste. Ein solcher enormer Unterschied wird weder beim Rinde noch beim Schafe, noch auch beim Schweine angetroffen, und er weist entschieden auf eine bedeutende Veredlungsfähigkeit und Plasticität des Pferdes hin.

Über Nährwert und Verdaulichkeit einiger Futtermittel.

Von

E. NIEDERHÄUSER.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Ulbricht habe ich im Laboratorium der Versuchs-Station *Dahme* einige Futtermittel auf ihren Nährwert und ihren Gehalt an Nichtproteïn und verdaulichem Proteïn untersucht. Als Untersuchungsmaterial benutzte ich hauptsächlich Futterstoffe, welche an die Station zur Untersuchung eingesandt wurden. Nur das Moharheu und die beiden Topinamburproben entstammten dem Versuchsgarten der Station. Der Mohar wurde im Sommer 1887 bei beginnender Blüte, Topinamburkraut und -Stengel im Herbst 1887, und die Topinamburknollen im April 1888 geerntet.

Das Nichtproteïn habe ich nach der Stutzerschen Methode mit Hilfe von Kupferhydroxyd bestimmt. Zur Ermittelung des Gehaltes an verdaulichem Proteïn bediente ich mich der von Stutzer angegebenen Methode der künstlichen Verdauung mit Magensaft und Pankreasextrakt. In der Ausführung habe ich mich im wesentlichen an die von Stutzer gegebenen Vorschriften gehalten. Bei der Verdauung von stärkemehlreichen Körpern habe ich es vorteilhaft gefunden, der eigentlichen Verdauung eine Behandlung des betreffenden Körpers mit Stutzerscher Diastaselösung zur Verdauung der Kohlehydrate vorangehen zu lassen, da andernfalls die Lösungen aufserordentlich schwer und häufig trübe filtrieren. Alle Stickstoffbestimmungen sind nach der von Wilfarth modifizierten Kjeldahlschen Methode ausgeführt. Die Ergebnisse der Untersuchung habe ich in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Zu No. 9 sei noch bemerkt, dafs Versuche, die Verdaulichkeit der

Kastanienschalen festzustellen, fehl schlugen. Der unverdaute Rückstand enthielt stets mehr Stickstoff, als in der angewandten Menge der Schalen ursprünglich enthalten war; die in den Verdauungsflüssigkeiten enthaltenen stickstoffhaltigen Körper waren ganz oder teilweise durch in den Schalen enthaltene gerbstoffartige Körper gefällt worden.

Tabelle I.

Zusammensetzung der Futtermittel.

No. des Versuches	Gegenstand der Untersuchung	Wasser	Reinasche	Rohfaser	Fett	Gesamt Proteïn	Kohlehydrate
	Weifse Topinambur-						
1	„ „ Stengel	70,60	1,18	7,89	0,24	0,77	19,32
2	„ „ Blätter	74,75	3,99	2,25	0,89	3,55	14,57
3	„ „ Knollen	80,98	0,99	0,67	0,13	1,76	15,47
	Rote Topinambur-						
4	„ „ Stengel	65,28	1,28	9,14	0,21	1,15	22,94
5	„ „ Blätter	76,00	3,02	1,88	0,73	3,75	14,62
6	„ „ Knollen	81,35	0,91	0,72	0,12	1,70	15,20
7	Moharheu	5,08	8,75	32,08	2,28	6,92	44,89
8	Luzerneheu	3,29	8,09	30,77	1,89	19,71	36,25
9	Rofskastanie, Schalen	41,22	1,06	10,85	0,70	2,47	43,70
10	„ Kerne	46,88	1,38	1,48	3,49	4,38	42,39
11	Hirseschrot	13,22	2,76	7,73	3,63	12,99	59,67
12	Schrot von Serradella-Samen No. 1	14,42	3,39	23,50	9,34	23,44	25,91
13	Schrot von Serradella-Samen No. 2	10,83	3,50	21,60	8,99	25,11	29,95
14	Getr. Biertreber No. 1	9,53	4,00	16,22	6,05	20,19	44,01
15	„ „ No. 2	9,78	3,85	16,87	6,77	22,97	39,76
16	„ „ No. 3	11,37	3,93	16.34	5,93	20,16	42,27
17	„ „ No. 4	11,87	3,84	15,81	6,88	20,78	40,82
18	„ „ No. 5	10,88	3,83	15,81	5,78	20,58	43,12
19	„ ‘, No. 6	10,37	4,17	18,14	6,34	21,73	39,25
20	„ „ No. 7	10,98	3,80	16,28	6,66	20,70	41,58

Tabelle II.

Gehalt der Futtermittel an Gesamtproteïn, Reinproteïn und verdaulichem Proteïn.

No. des Versuches	Gegenstand der Untersuchung	Gesamtproteïn	Reinproteïn	Amidkörper	Verdauliches Proteïn	Vom Gesamtproteïn sind verdaulich pCt.
	Weifse Topinambur-					
1	„ „ Stengel	0,77	0,77	—	0,50	65,0
2	„ „ Blätter	3,55	2,96	0,59	3,29	92,7
3	„ „ Knollen	1,76	0,89	0,87	1,63	92,6
	Rote Topinambur-					
4	„ „ Stengel	1,15	1,15	—	0,85	73,9
5	„ „ Blätter	3,75	3,32	0,43	3,49	93,1
6	„ „ Knollen	1,70	0,96	0,74	1,56	91,8
7	Moharheu	6,92	6,92	—	5,24	75,7
8	Luzerneheu	19,71	12,26	7,45	17,40	88,3
10	Rofskastanie, Kerne . . .	4,38	4,38	—	3,91	89,2
11	Hirseschrot	12,99	12,20	0,79	11,94	91,9
12	Schrot von Serradella-Samen No. 1	23,44	21,36	2,08	20,23	86,3
13	Schrot von Serradella-Samen No. 2	25,11	20,90	4,21	22,81	90,8
14	Getr. Biertreber No. 1	20,19	20,19	—	16,82	82,3
15	„ „ No. 2	22,97	22,01	0,96	20,96	91,2
16	„ „ No. 3	20,16	20,16	—	17,80	88,3
17	„ „ No. 4	20,78	19,19	1,59	18,55	89,3
18	„ „ No. 5	20,58	19,30	1,28	18,30	88,9
19	„ „ No. 6	21,73	19,51	2,22	18,55	85,4
20	„ „ No. 7	20,70	19,85	0,85	18,62	90,0



Zur Kenntnis des indischen Weizens.

Von

TH. DIETRICH.

Unter den landwirtschaftlichen Gegenständen der Einfuhr in der Neuzeit nehmen die Weizen Ostindiens unsere besondere Aufmerksamkeit und Beachtung in Anspruch. Zwar erstreckt sich die Einfuhr des indischen Weizens vorläufig hauptsächlich auf England und Frankreich, es ist aber wohl nur eine Frage der Zeit, dafs auch Deutschland mit indischem Weizen versehen werden wird, und dafs auch die deutsche Landwirtschaft mit der Einfuhr dieses hochwichtigen landwirtschaftlichen Erzeugnisses zu kämpfen und zu rechnen haben wird, wenn nicht etwa ausgesprochener Mangel der Backfähigkeit des Mehles aus indischem Weizen ein schwer zu bewältigendes Hindernis der Verbreitung und allgemeineren Anwendung abgeben sollte.

Bis dahin ist der indische Weizen in landwirtschaftlichen Zeitschriften nur wenig besprochen worden, wenigstens ist dem Verf. d. nicht mehr davon bekannt geworden, als er nachstehend mitteilen wird. Vielleicht sind Leser dieser Zeitschrift in der Lage, dieses Wenige durch weitere Mitteilungen ergänzen zu können und so gefällig, dies zu thun.

Anfangs des Jahres 1887 war in politischen und landwirtschaftlichen Blättern folgendes unter der Überschrift „Kalkutta-Weizen“ zu lesen:

„Nach den Westpreufs. landw. Mitteilungen sind in Danzig als Lieferungen pro April — Mai zum erstenmale Verkäufe in Kalkutta-Weizen abgeschlossen worden. Der Preis dieses Weizens stellt sich niedriger, als die hiesigen und polnischen, und ist nur noch fraglich, ob derselbe auf der Börse als lieferungsfähig ange-

nommen wird. Im allgemeinen ist Sommerweizen nicht als Weizen schlechthin lieferbar, besonders ist ungarischer, ägyptischer und Kabunka- (asiatischer) Weizen ausdrücklich als nicht lieferbar bezeichnet. Es ist nun die Frage, ob dieser Kalkutta-Weizen auch zu den verbotenen gerechnet oder zur Lieferung acceptiert wird; der nächste Monat wird es zeigen. Jedenfalls ist damit noch nicht gesagt, dafs unser hiesiger Weizen im Preise soviel weichen müsse, bis er auf demselben Preisniveau wie der Kalkutta-Weizen angelangt ist. Im Gegenteil hegt man auf kaufmännischer Seite die Erwartung, dafs unsere hiesigen Weizen dann etwas steigen werden. Denn allein ist der Kalkutta-Weizen weder zu mahlen, noch zu exportieren, sondern nur mit hiesigem Weizen vermischt. Um dies zu können, würden die Importeure des indischen Produktes für unseren Weizen einen höheren Preis bewilligen müssen, um aus diesem Artikel ein brauchbares Mahlgut herzustellen."

Einige Zeit später ging folgende Nachricht über „die Qualität des indischen Weizens und Weizenmehles" durch die Zeitungen:

„Die sich immer weiter ausdehnende Produktion an Weizen in Indien hat die englische Regierung veranlafst, zwischen indischem Weizen und dem daraus gewonnenen Mehle und jenem mehrerer anderer Länder vergleichende Versuche anstellen zu lassen, und erstattete sie dem Parlamente bei Eröffnung seiner letzten Session über die Resultate der vorgenommenen Versuche einen ausführlichen Bericht, dem folgendes zu entnehmen ist: Das Gewicht des indischen Weizens pro Bushel war gröfser, als das des amerikanischen, australischen, russischen und ägyptischen Weisens, und betrug 60—64 Pfund gegen 61—61$^3/_4$ Pfund für amerikanischen. Auch der Mehlertrag des indischen war gröfser, und zwar betrug derselbe bis 80 pCt., während jener aus amerikanischem Weizen höchstens 73,8 pCt. erreichte. Der Klebergehalt dagegen war beim amerikanischen Weizen höher, als beim indischen; bei jenem erreichte er 8,7—15,3 pCt., während er sich bei diesem zwischen 6,4—13,4 pCt. bewegte. Bei Verbacken zu Brot wurden aus einem gleichen Gewichtsquantum Mehl 364—376,6 Pfund Brot bei Verwendung indischen Mehles erzeugt, wogegen die gewonnene Brotmenge aus amerikanischem Mehle nur 346—364 Pfund betrug. In Farbe und Geruch wurde jedoch das Brot aus amerikanischem Weizen jenem aus indischem vorgezogen.

An dem Geschmacke der indischen Mehle und der daraus bereiteten Backwaren wurde ausgesetzt, dafs er bohnenartig sei und beinahe aromatisch, was eine Folge des Klimas und tropischen Bodens ist. Die Mehle waren reisartig, die Krume des Brotes zu schwer und die Kruste hart und rissig. Daraus wurde gefolgert, dafs die Qualität des indischen Weizens, wenn dieser mit amerikanischem, englischem oder russischem in dem Verhältnis von 25—50 pCt. gemischt würde, als eine vortreffliche anzuerkennen sei. Die nachträglich in dieser Weise fortgesetzten Versuche haben die Richtigkeit obigen Urteils bestätigt, und wird indischer Weizen, wo er zu Mehl verarbeitet wird, fast allgemein mit Weizen anderer Provenienz, und zwar mit dem besten Erfolge gemischt."

Der Besitzer einer gröfseren Kunstmühle, welcher vorübergehend indischen Weizen vermahlen hat, von dessen Verwendung aber wegen Mangel an Backfähigkeit des Mehles wieder absehen mufste, schrieb mir über die Beschaffenheit des indischen Weizens folgendes: „Der indische Weizen hatte noch den Hauptfehler einer Beimischung von schwarzen Erdschöllchen sehr zäher Bodenart (aus der landesüblichen Gewohnheit, die Frucht in Gruben aufzubewahren), die sich auf unseren Reinigungsmaschinen nicht zerstäubte, sondern nur zerkleinerte und im ganzen Vermahlungsprozefs verblieb. Der Weizen ist sonst dünnschalig und giebt gute Ausbeute. Ich bezog nur 2 Sorten, weifsen Club I und Soft red, die glasigen, harten, jedenfalls sehr kleberreichen Weizen habe ich nicht bezogen, weil solche zu dunkles Mehl geben und der Klebergehalt die Eigenart des tropischen Klimas enthält, dafs er *keine Hebkraft äufsert* und schweres festes Backwerk liefert."

Über die chemische Zusammensetzung des indischen Weizens ist m. W. Näheres nicht bekannt. Die einzige Untersuchung, welche mir bekannt wurde, ist von von Bibra im Jahre 1858 ausgeführt worden, beschränkt sich jedoch auf die Ermittelung des Stickstoffgehaltes. Der untersuchte Weizen (Trit. vulgare) war von H. Schlagintweit besorgt worden, führte die indische Bezeichnung „Giû" und war von *Paulasamúdrum, Maissúr.* Das Korn war klein, rötlich, durchweg glasig. Der Weizen war 2400 engl. Fufs über der Meeresfläche gewachsen. 100 Körner wogen 4,38 g.

Der Stickstoffgehalt der bei 100° C. getrockneten Körner betrug 2,34 pCt., entsprechend 14,625 pCt. Rohproteïn.

Durch gefällige Vermittelung des Herrn L. Tolhausen in *Frankfurt a. M.,* Vertreter der Firma Gebrüder Volkart in *Winterthur, Bombay* und *Kurachée,* welchem ich hiermit meinen Dank für die erwiesene Gefälligkeit abstatte, erhielt Verfasser die untersuchten Muster Weizen.

Letztere sind diejenigen indischen Weizensorten, welche hauptsächlich gehandelt werden.

Es sind zu unterscheiden:

drei harte Weizen,

1. *Yellow piecy,* mit ziemlich grofsen, gut ausgebildeten, fast durchaus glasigen, fast durchscheinenden gelben Körnern;

2. *Laskari*, vorigem ähnlich, doch mit weniger gut ausgebildeten, verschieden grofsen Körnern;

3. *Hard red,* mit länglichen, dunkelrotbraunen, meist glasigen Körnern, welche in der Gröfse ebenfalls verschieden, zum Teil verschrumpft sind;

vier weiche Weizen,

4. *Club I,* mit schönen, hellgelben, fast weifsen, meist grofsen Körnern;

5. *Soft white,* mit mittelgrofsen, rötlichgelben Körnern;

6. *Soft red Kurachée,* und

7. *Soft red Bombay*, als Bartweizen bezeichnet, beide mit roten, ziemlich grofsen Körnern und von sonstiger gleicher Beschaffenheit.

Die Weizen unter No. 1 bis 4 und 7 sind als Bombay-, die unter 5 und 6 als Kurachée-Weizen bezeichnet.

Gleichzeitig mit diesen indischen wurden noch 2 andere Weizen, welche durch Herrn B. Oppenheimer in *Hanau* in meine Hände gelangten, untersucht. Die eine der Proben war als

8. *russischer Original-Weizen* bezeichnet, hatte kleine rote Körner von meist glasiger Beschaffenheit; die andere war aus diesem in der Nähe *Hanaus*

9. *nachgebauter russischer Weizen,* mit fast doppelt so grofsen, meist weichen Körnern.

Aufserdem gelangte auch noch ein lediglich *aus weichem indischem Weizen* in einer Mühle dargestelltes *Mehl* zur Untersuchung.

Von den indischen Weizen waren 4 Proben fast völlig rein; der als Soft white (No. 5) bezeichnete enthielt dagegen 5 pCt. andere Sämereien, vorzugsweise Gerste und 0,5 pCt. Steinchen und Erdklümpchen; Soft white (No. 7) enthielt 0,5 pCt. Verunreinigungen und Soft red (No. 6) enthielt 10 pCt. Verunreinigungen, meist aus anderen Sämereien bestehend, namentlich Gerste.

Für die Schätzung der Gröfse des Korns giebt das ermittelte Gewicht der mittelst Abreiben mit einem trockenen Tuche gereinigten Körner einen Anhalt.

Das Gewicht von je 100 gereinigten Körnern betrug in Grammen:

bei No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	4,35	4,20	3,80	4,50	3,20	3,30	3,65	2,20	3,40

darnach gehen auf je 1 kg Weizen:

23000	23800	26300	22200	31250	30300	27400	45450	29400

Körner.

Die chemische Untersuchung der Weizenkörner erstreckte sich aufser auf die Bestimmung des Stickstoffs (nach Kjeldahl), des Fettes, der Rohfaser, der Asche und des Wassers, auch auf die Bestimmung der in Wasser löslichen Stickstoffverbindungen, des Zuckers und der in Zucker überführbaren Substanzen. Von der Gesamtmenge der stickstofffreien Extraktstoffe die Summe von Zucker und in Zucker überführbaren Substanzen abgezogen ergab einen Rest, der als Stärkemehl angesehen und aufgeführt wurde. Zur Erzielung des wässerigen Auszugs wurden 25 g der feingepulverten Körner im 500 ccm-Kolben mit 250 ccm destilliertem Wasser bei 40—50° C. auf dem Dampfapparate vier Stunden lang unter häufigem Schwenken in Berührung gelassen. Nach dem Erkalten der Mischung wurde mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und filtriert.

Von dem Filtrate wurden 50 ccm (= 2,5 g Substanz) behufs Bestimmung der löslichen stickstoffhaltenden Bestandteile im schräg liegenden Kölbchen auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand im Trockenschranke getrocknet und zur Bestimmung des Stickstoffes (nach Kjeldahl) benutzt.

Behufs Bestimmung des Zuckers samt der in Zucker überführbaren Bestandteile wurden 25 ccm des Filtrats nach Zusatz von 20 Tropfen Salzsäure 2 Stunden lang am Rückflufskühler

gekocht. Mit der so vorbereiteten Lösung wurde dann in üblicher Weise weiter verfahren. Zucker, der fertiggebildete sowohl wie die Gesamtmenge, wurde auf gewichtsanalytischem Wege bestimmt, das ausgeschiedene Kupferoxydul im Wasserstoffstrom reduziert und als Kupfer gewogen.

Die Ergebnisse der analytischen Untersuchung, welche letztere von Herrn Assistent Dr. O. GREITHERR ausgeführt wurde, sind nachstehend tabellarisch zusammengestellt.

Weizensorte	Wasser pCt.	Proteïn (N × 6 25) pCt.	Rohfett pCt.	Stickstofffreie Extraktstoffe pCt.	Rohfaser pCt.	Asche pCt.	In Wasser lösl. nh. Substanz (N × 6,25) pCt	Zucker pCt.	Dextrin Ct.	Stärkemehl pCt.
Im ursprünglichen Zustande:										
1. Yellow piecy	13,00	12,99	2,12	68,64	1,80	1,45	3,18	7,63	10,60	50,41
2. Laskari	12,60	11,36	2,06	70,27	2,32	1,39	2,62	4,68	9,54	56,05
3. Hard red	12,37	11,87	2,09	70,23	2,12	1,32	2,81	6,18	8,95	55,10
4. Club I.	12,11	9,75	2,06	73,19	1,53	1,36	2,00	5,98	9,11	58,10
5. Soft white Kurachée .	12,00	9,61	2,23	72,57	1,94	1,65	1,81	4,20	6,45	61,92
6. Soft red Kurachée ...	12,62	9,43	2,34	71,84	2,13	1,64	5,25	5,96	9,84	56,04
7. Soft red Bombay	13,27	10,74	1,80	71,01	1,75	1,43	4,12	4,51	3,44	63,06
8. Russischer Original- .	13,25	15,12	2,33	6510	2,35	1,85	2,87	—	—	—
9. Russischer, nachgebaut	14,98	11,19	2,29	67,40	2,35	1,75	2,00	—	—	—
10. Mehl a. indisch. weich.	13,50	9,38	1,25	75,12	0,30	0,45	—	7,45	5,27	62,40
Mittel d. harten Weiz. (1—3)	12,66	12,07	2,09	69,71	2,08	1,39	2,87	6,16	9,70	53,84
Mittel d. weichen Weiz. (4—7)	12,50	9,88	2,11	72,15	1,84	1,52	3,29	5,16	7,21	59,80
In der Trockensubstanz:										
1. Yellow piecy	—	14,93	2,44	78,90	2,07	1,66	3,66	8,77	12,19	57,94
2. Laskari.	—	13,00	2,36	80,40	2,65	1,59	3,00	5,35	10,92	64,13
3. Hard red	—	13,54	2.39	80,14	2,42	1,51	3,21	7,05	10,21	62,88
4. Club I.	—	11,09	2,34	83,28	1,74	1,55	2,27	6,80	10,36	66,12
5. Soft white Kurachée.	—	10,92	2,54	82,47	2,20	1,87	2,06	4,77	7,33	70,37
6. Soft red Kurachée ...	—	10,79	2,68	82,21	2,44	1,88	6,00	6,82	11,26	64.13
7. Soft red Bombay	—	12,38	2,07	81,88	2,02	1,65	4,75	5,20	3,97	72,71
8. Russischer Original- .	—	17,43	2,69	75,04	2,71	2,13	3,31	—	—	—
9. Russischer, nachgeb.	—	13,16	2,70	79,33	2,76	2,05	2,35	—	—	—
10. Mehl a. indisch. weich.	—	10,84	1,45	86,84	0,35	0,52	—	8,61	6,09	72,14
Mittel d. harten Weiz. (1—3)	—	13,82	2,40	79,84	2,38	1,59	3,29	7,06	11,10	61,65
Mittel d. weichen Weiz. (4—7)	—	11,29	2,41	82,46	2,10	1,74	3,79	5,90	8,23	68,33

Die herrschende Ansicht, daſs von der Menge und der Beschaffenheit des in einem Weizen befindlichen Klebers dessen Fähigkeit, ein backfähiges Mehl zu liefern, abhängt, war Veranlassung, die Darstellung von Kleber zu versuchen. Für die Bereitung des Mehles konnte freilich nur die für diesen Zweck wenig geeignete kleine Mühle des Laboratoriums verwendet werden, bei deren Anwendung unvermeidlich ein beträchtlicher Anteil der Fruchtschale mit in das Mehl gelangen muſste. Wenn auch der Weizen nur gröblich zerquetscht und dann von den zerquetschten Körnern das entstandene Feinmehl durch ein feines Haarsieb abgetrennt wurde, so kann das solcherweise hergestellte Mehl doch keineswegs mit in Groſsmühlen erhaltenem Mehl in Vergleich gezogen werden; die hierbei ausgeführten, auf Kleber bezüglichen Bestimmungen haben deshalb sehr beschränkten Anspruch auf Wert.

Zum Auswaschen des Klebers wurden stets 10 g des feinen Mehles mit etwas gipshaltigem Wasser zu einem steifen Teig angestoſsen, dieser zu einem Klumpen vereinigt und dann 2 Stunden im bedeckten Mörser stehen gelassen; dann durch Kneten unter Wasser das Stärkemehl ausgeknetet; die ablaufende stärkehaltige Flüssigkeit lief durch ein Haarsieb, so daſs Kleberklümpchen nicht verloren gehen konnten. Der erhaltene, solcherweise gut ausgewaschene Kleber wurde zunächst in feuchtem Zustande, alsdann bei 100° getrocknet gewogen. Ein Teil hiervon wurde zu einer Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl benutzt und aus dem gefundenen Stickstoffgehalte durch Multiplikation mit 6,25 der Kleber berechnet. Nach diesem Verfahren wurde an Kleber im selbst hergestellten Mehle erhalten:

Harte Weizen:	Frischer Kleber pCt.	Trockener Kleber pCt.	Kleber aus dem N.-Gehalt berechnet pCt.
1. Yellow piecy	42,0	17,25	10,73
2. Laskari	24,5	9,05	6,78
3. Hard red	40,0	16,16	9,74
8. Russischer Original-Weizen	46,8	17,82	12,66
(9. Nachgebauter russischer W.	30,8	10,74	7,94)

Weiche Weizen:	Frischer Kleber pCt.	Trockener Kleber pCt.	Kleber aus dem N.-Gehalt berechnet pCt.
4. Club I	27,4	10,45	7,20
5. Soft white Kurachée . . .	24,6	10,19	6,70
6. Soft red Kurachée . . .	—	8,34	6,78
7. Soft red Bombay	32,3	13,43	8,83
Mehl aus Mühle	—	4,20	3,03

Ein Vergleich dieser Zahlen dürfte nur bezüglich des aus dem Stickstoffgehalte berechneten Klebergehaltes zulässig sein, und hier tritt — wenn man von je einer Ausnahme auf beiden Seiten absieht, — eine Übereinstimmung dahin zu Tage, dafs die harten Weizen Mehle lieferten mit nicht nur absolut, sondern auch in Bezug auf die Körner relativ höherem Klebergehalt, als die Mehle der weichen Weizen. Wenn man nämlich den Rohproteïngehalt der Körner und den Klebergehalt des Mehles in Vergleich zieht, so ergiebt sich eigentümlicher — vielleicht nur zufälligerweise, dafs bei den harten Weizen auf 100 Proteïn der Körner 82—83 Kleber des Mehles, bei den weichen Weizen auf 100 Proteïn der Körner nur 70—72 Kleber des Mehles kommen. Ausnahme hiervon machen nur je ein harter und weicher Weizen. Dieser Beziehungen geschieht Erwähnung, ohne jedoch denselben besondere Wichtigkeit beimessen zu wollen.

Auffällig und bemerkenswert ist es aber, dafs in dem im grofsen in der Mühle aus weichem Weizen hergestellten Mehle ein so niedriger Klebergehalt, wie oben angegeben, festgestellt wurde. Leider war das Bemühen, noch aus anderen Quellen Mehle aus rein indischem Weizen zu erhalten, vergeblich, so dafs es unentschieden bleiben mufs, ob Mehl aus indischem Weizen trotz seines nicht auffällig niedrigen Proteïngehaltes regelmäfsig arm an Kleber bildendem Proteïn ist, resp. regelmäfsig nur wenig Kleber beim Auswaschen liefert.

Die Beschaffenheit des Klebers war bei den harten Weizen eine gute, der Kleber war zusammenhängend, bindig und elastisch; bei den weichen Weizen ergab sich in allen Fällen ein weniger guter, d. h. zusammenhängender und elastischer Kleber, er war vielmehr bröcklich und mufste zum Teil auf dem Siebe gesammelt werden.

Den analytischen Ergebnissen der indischen Weizen ist zu entnehmen, daſs der Proteïngehalt der weichen Sorten in der That ein ziemlich niedriger und wesentlich niedriger ist, etwa um 2,5 pCt., als der der harten Weizen. Wir sind in der Lage, diese Zahlen in Vergleich ziehen zu können mit Mittelzahlen, welche aus gröſseren Analysenreihen von harten und weichen Weizen jeder Herkunft gewonnen wurden. Die Mittel wurden für harten glasigen Weizen aus 239 Analysen, für weichen mehligen Weizen aus 146 Analysen berechnet. Darnach enthält an Rohproteïn

	in der Trockensubstanz		
	im Mittel	im Maxim.	im Minim.
	pCt.	pCt.	pCt.
harter Weizen . . .	14,6	27,88	9,69
weicher Weizen . .	13,1	24,12	7,45

Immerhin stehen die weichen Weizen Indiens hinsichtlich ihres Proteïngehaltes unseren einheimischen englischen Weizensorten, die sich selten bis zu 12 pCt. der Trockensubstanz erheben, nahezu gleich.

Im übrigen bietet die chemische Zusammensetzung der indischen Weizen, soweit die Qualität desselben überhaupt aus diesen Zahlen erkennbar ist, keine wesentliche Unterschiede von der Zusammensetzung anderer Weizen.

Eine Zusammenstellung des Proteïngehaltes von Weizen anderer Herkunft (welche wir einem im Drucke befindlichen Werke von Dietrich und König entnehmen) dürfte hier sich zweckmäſsig anschlieſsen. Nach demselben enthält der Weizen in seiner Trockensubstanz an Rohproteïn

Weizen		im Mittel von Analysen	pCt.
aus dem nördlichen und östlichen Deutschland	Winterweizen	90	12,62
desgl.	Sommerweizen	8	12,96
aus dem südlichen und westlichen Deutschland	Winterweizen	52	14,19
desgl.	Sommerweizen	30	17,26
aus Österreich-Ungarn		18	14,61
„ Ruſsland		38	19,33
„ England		23	12,69
„ Schottland		16	12,21

Weizen		im Mittel von Analysen	pCt.
aus Frankreich		69	14,59
„ Dänemark		4	10,81
„ Spanien		9	14,37
„ Afrika		34	12,90
„ Asien (Indien)		8	12,66
„ Australien		4	11,73
„ Amerika	Winterweizen	499	13,39
desgl.	Sommerweizen	40	14,92
im Mittel		937	13,90

Schliefslich mag noch auf die eigentümliche Erscheinung aufmerksam gemacht werden, die sich aus dem Vergleiche der Analysen des originalen russischen und des nachgebauten russischen Weizens ergiebt, wonach in *einem* Jahre der Proteïngehalt von 17,4 auf auf 13,2 pCt. zurückgegangen ist. Auch die Veränderung, welche in den äufseren Eigenschaften des Korns zum Ausdruck kommt, ist von Interesse. Aus kleinen harten, glasigen Körnern gingen sogleich beim ersten Anbau — infolge der gänzlich verschiedenen klimatischen und Bodenverhältnisse — ziemlich grofse, weiche und mehlige Körner hervor.

Verband landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche.

Im Anschlufs an die diesjährige Naturforscher-Versammlung zu Köln wird am 15. und 16. September d. J. die erste Versammlung des „*Verbandes landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche*" im „Kaiserhof" zu *Bonn* stattfinden. Hauptgegenstände der Tagesordnung sind: Die Bestimmung der *Phosphorsäure* in Thomasphosphatmehl (Referent: Dr. C. Müller, *Hildesheim*); die Bestimmung des *Feinmehls* im Thomasphosphatmehl (Referent: Prof. Dr. Fleischer, *Bremen*); die Bestimmung des Gesamtstickstoffs in salpetersäurehaltigen Stoffen (Referent: Dr. A. Stutzer, *Bonn*); die Methode der Fettbestimmung (Referent: Prof. Dr. Maercker, *Halle*). Anträge der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft und des Kongresses Deutscher Landwirte.

Nach Schlufs der Sitzungen ist für den 15. September 3 Uhr ein gemeinsames Mittagsmahl, für den 16. die Besichtigung der Versuchs-Stationen Bonn und Poppelsdorf, sowie der akademischen Versuchsfelder im letzteren Orte, für den 17. eine gemeinsame Rheinfahrt in Aussicht genommen.

---

61. Naturforscher-Versammlung zu Köln.
(17.—24. September 1888.)

Die Sektion für Landwirtschaft wird ihre Sitzungen im Gebäude der höheren Töchterschule, Zimmer Nr. 16, abhalten. Einführender: Herr Gutsbesitzer Walther *Herstatt*. Schriftführer: Herr Dr. Uhles-*Frechen* und Herr Dr. Fassbender-*Kempen*. Bisher angemeldete Vorträge: Prof. Dr. H. Fresenius, *Wiesbaden*, über den Arsengehalt der Futterknochenmehle und dessen Bestimmungen. Dr. W. Hoffmeister, *Insterburg*, über die Methode der Cellulose-Darstellung und die Entwickelung der Cellulose in der lebenden Pflanze. Prof. Dr. J. König, *Münster*, über die Schädlichkeit von Sodastaub und Ammoniakgas auf Pflanzen.

Personal-Notizen.

Der Vorstand der landwirtschaftlichen Versuchs-Station zu Posen, Herr Dr. Eugen Wildt, hat die Konzession zur Errichtung einer Apotheke in der Vorstadt Jersitz von Posen erhalten und wird demnächst aus seiner seit 1. April 1874 eingenommenen Stellung ausscheiden.

Der Vorstand der k. k. chemisch-physiologischen Versuchs-Station in Klosterneuburg, Herr Prof. Dr. Leonh. Roessler, empfing das Offizierkreuz des Kgl. Rumänischen Kronenordens.

Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. J. Kühn, Direktor des landw. Instituts der Universität Halle a. S., hat den Kgl. Preufsischen Kronenorden 2. Klasse empfangen.

Herrn Prof. Dr. M. Maercker, Vorstand der agrik.-chem. Versuchs-Station zu Halle a. S., wurde der Rote Adler-Orden 4. Klasse verliehen.

Am 28. Februar 1888 starb zu Riga Dr. Hch. Frhr. von Bretfeld-Kronenburg, Professor der Landwirtschaft, geb. 1853 in Galizien. Nachdem der Verstorbene in Graz die technische Hochschule besucht, studierte er seit 1875 zu Halle Botanik und Landwirtschaft und promovierte 1878 mit einer kleinen Schrift über Vernarbung und Blattfall. Von 1882 bis 1883 fungierte der Verstorbene als Assistent an der pflanzenphysiologischen Versuchs-Station zu Tharand, später an der agrik.-chem. Versuchs-Station zu Halle a. S. und folgte 1885 einem Rufe als Professor an das Polytechnikum zu Riga.

Im Mai d. J. starb zu Nowo-Alexandria, Gouv. Lublin, unser tüchtiger Mitarbeiter, der Dozent am dortigen landw. Institut, Herr W. Chludsinsky.

Mitteilungen aus dem Laboratorium des milchwirtschaftlichen Instituts zu Ultuna, Schweden.

III. Über den Einflufs der Konzentration des Butterungsmaterials auf die in der Buttermilch zurückbleibende Fettmenge.

Von
JOHN SEBELIEN.

(Mitgeteilt auf dem nordischen landwirtschaftlichen Kongresse in Kopenhagen, Juli 1888.)

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich einige Versuche mitgeteilt, deren Zweck war, den Zusammenhang zwischen dem Säuerungsgrad des Butterungsmaterials und der Butterausbeute zu untersuchen; bei derselben Gelegenheit fand ich Ursache zu erwähnen,[2]) dafs auch der Konzentrationsgrad (d. h. der prozentische Fettgehalt des Rahmes) zu denjenigen Butterungsfaktoren gehört, welche das Butterungsresultat in hohem Grade beeinflufst. Übrigens enthielt ich mich jeder bestimmten Aussage über die Art, in welche dieser Einflufs sich äufsere, weil mir keine vergleichende experimentale Untersuchungen zur Entscheidung dieser Frage bekannt waren.

Zwar wies Kirchner[3]) bei Gelegenheit einer Polemik darauf hin, dafs Vieth gefunden habe, dafs Rahm von gröfserem Fettgehalte eine mehr fetthaltige Buttermilch liefert, als weniger konzentrierter Rahm. Die betreffenden Angaben Vieths[4]) haben indessen durchaus nicht den Charakter eines vergleichenden Versuches, sondern beruhen vielmehr auf zufälligen Beobachtungen und Bestimmungen des Fettgehaltes der Buttermilch nach fettem Rahme, aber ohne Kontrollbestimmung des Fettgehaltes der entsprechenden Buttermilch nach weniger fettem Rahme. Es ist daher durchaus unberechtigt, aus dem freilich hohen prozentischen

---

1) Landwirtschaftliche Versuchs-Stationen 1887, XXX., S. 94.

2) ib. S. 98.

3) Milchzeitung 1887, S. 877.

4) Petersens Forschungen auf dem Gebiete der Viehhaltung II. ser., S. 366.

Fettgehalte, den VIETH vorfand, Schlufssätze zu ziehen, denn das Ergebnis der VIETHschen Analysen kann ebenso gut, wie von der grofsen Konzentration des Rahmes, von ganz anderen Umständen bedingt sein, z. B. ob der Rahm in süfsem Zustande gebuttert wurde, oder ob er vielleicht vor dem Buttern nicht hinreichend abgekühlt war.

Eher darf man sich die Bildung eines Urteils über diese Frage aus 10 Reihen vergleichender Butterungsversuche mit Rahm nach dem Eis-, Wasser-, Satten- und Centrifugensystem und Buttern von Milch erwarten, welche N. J. FJORD[1]) 1881—82 in Dänemark anstellen liefs. Es wurden zwar diese Versuche mit anderem Zwecke vor Augen, als die hier zu diskutierende Frage, geleitet, nämlich um die genannten verschiedenen Entrahmungssysteme mit Bezug auf die praktisch erzeugbare Butterausbeute mit einander zu vergleichen, und es sind deshalb die verschiedenen Versuche innerhalb einer und derselben Reihe mit Rahmportionen, welche aus derselben Vollmilch stammten, ausgeführt; es läfst sich aber doch denken, dafs die verschiedenen Systeme, wonach die mit einander zu vergleichenden Butterungsmateriale gewonnen sind, gewisse Verschiedenheiten (z. B. im Alter, Säuerungsgrade u. dgl.) hervorgebracht haben, wodurch die Versuche in Bezug auf die hier vorliegende Frage nicht absolut vergleichbar werden.

Indessen kann die praktische Bedeutung dieser Einwendungen in diesem Falle nur minimal sein, weil eben besondere Fürsorge dafür getroffen war, sämtliche mit einander zu vergleichende Butterungen unter so weit möglich gleichen Umständen vorzunehmen. Es wird daher wohl der Mühe wert sein, das bedeutende Material, welches in den genannten FJORDschen Fällen vorliegt, von unserem Gesichtspunkte aus zu betrachten, ehe wir zur Besprechung unserer eigenen in genannter Hinsicht angestellten Versuche übergehen.

Aus den Originalangaben FJORDS (l. c.) haben wir in Tab. I den prozentischen Fettgehalt des in jedem Versuche verbutterten Rahmes berechnet und mit den entsprechenden aus der Originaltabelle entlehnten prozentischen Fettmengen der Buttermilch zusammengestellt.

---

1) 17. Bericht über milchwirtschaftl. Versuche in Tidsskrift för Landökonomi 1882 (dänisch).

Tabelle I.

Versuch	Benutztes Entrahmungs-system	pCt. Fett des Butterungs-materials	pCt. Fett der Buttermilch	Fettgehalt der Buttermilch, wenn der des Rahmes = 100 gesetzt wird
28. Septbr. 1881	Milchbuttern . . .	3,6	$0,43_7$	11,3
	34$^{st.}$ Wasser 10^0 C.	14,4	$1,48_4$	8,7
	34$^{st.}$ Eis	17,0	$0,79_0$	3,6
	10$^{st.}$ Eis	17,0	$0,59_9$	2,8
	34$^{st.}$ Satten	17,8	$1,34_8$	6,0
	Centrifuge	20,5	$0,81_4$	3,0
14. Oktober 1881	Milchbuttern . . .	3,6	$0,53_1$	14,0
	34$^{st.}$ Wasser 10^0 C.	15,1	$0,81_8$	4,5
	10$^{st.}$ Eis	16,1	$0,78_6$	4,0
	34$^{st.}$ Eis	17,8	$0,79_2$	3,5
	34$^{st.}$ Satten	18,4	$0,93_0$	4,0
	Centrifuge	20,1	$0,6^1/_5$	2.4
3. Novbr. 1881	Milchbuttern . . .	3,7	0.37_7	9,9
	34$^{st.}$ Wasser 10^0 C.	14,3	$0,32_4$	1,9
	34$^{st.}$ Satten	15,2	$0,33_1$	1,8
	10$^{st.}$ Eis	15,5	$0,33_0$	1,7
	34$^{st.}$ Eis	17,0	0.37_3	1,7
	Centrifuge	21.1	0.29_3	1.0
nur altmelkende Kühe, 27. Nov	Milchbuttern . . .	3,5	$0,39_4$	10,8
	Centrifuge	20,2	$0,33_9$	1,3
nur altmelkende Kühe, 16. Dec.	Milchbuttern . . .	3,6	$0,31_9$	10,5
	Centrifuge	20.2	$0,26_0$	1,3
nur neumelkende Kühe, 27. Nov.	Milchbuttern . . .	3,8	$0,49_8$	12,1
	Centrifuge	22,1	9.26_0	2,8
nur neumelkende Kühe, 16. Dec.	Milchbuttern . . .	3.4	0.28_0	9,7
	Centrifuge	18,6	$0,17_8$	1,2
nur neumelkende Kühe, 23. Januar 1882	Milchbuttern . . .	3,8	$0,33_9$	10,4
	34$^{st.}$ Wasser 10^0 C.	16.3	$0,25_2$	1,6
	10$^{st.}$ Eis	18,5	0.15_6	0,9
	34$^{st.}$ Satten	19,5	$0,16_6$	0,9
	34$^{st.}$ Eis	19,5	$0,15_6$	0,8
	Centrifuge	21,6	$0\ 14_7$	0.7
nur neumelkende Kühe, 13. Februar 1882	Milchbuttern . . .	3,4	0.27_5	9,5
	34$^{st.}$ Wasser 10^0 C.	13,3	0.20_6	1,7
	10$^{st.}$ Eis	14,6	$0,23_7$	1,7
	34$^{st.}$ Eis	15,9	$0,18_6$	1,2
	34$^{st.}$ Satten	17,0	$0,20_6$	1,3
	Centrifuge	19,4	$0,18_6$	1,0
nur neumelkende Kühe, 6. März 1882	Milchbuttern . . .	3,5	$0,39_9$	13,5
	34$^{st.}$ Wasser 10^0 C.	16,5	$0,20_3$	1.3
	10$^{st.}$ Eis	17,5	$0,21_4$	1,3
	34$^{st.}$ Satten	18,3	$0,20_4$	1,1
	34$^{st.}$ Eis	18,5	$0,19_3$	1,1
	Centrifuge	20,9	$0,17_4$	0,9

Es ist hieraus kein besonderer Zusammenhang zwischen dem Fettgehalte des Butterungsmaterials und dem der Buttermilch zu entnehmen. Die gröfsten Unregelmäfsigkeiten in dieser Hinsicht finden sich indessen in den beiden ersten Versuchsreihen von September-Oktober, und hier sind besonders die gröfsten Abweichungen bei den Rahme nach Entrahmungssystemen, deren Wirkungsweisen auf längerer Zeitdauer und höherer Temperatur beruht, so dafs hier möglicherweise ein störender Eingriff der Verschiedenheit der Butterungsfaktoren in obengenannter Weise anzunehmen ist. Vergleicht man dagegen mit einander nur die Fettprozente in den Buttermilchen nach Milchbuttern und nach dem ganz süfs zu erhaltenden Eis- und Centrifugenrahm, so verschwinden, wie schon Fjord seinerseits selbst hervorhebt, die Differenzen zum gröfsten Teil und namentlich, wenn man nur die Durchschnittswerte betrachtet:

Tabelle II.

	Fettgehalt							
	in Buttermilch aus dem Rahme von 100 kg Vollmilch					in 100 kg Buttermilch		
	10 Stunden Eis	34 Stunden Eis	34 Stunden Wasser 10° C.	34 Stunden Satten	Centrifuge	34 Stunden Eis	Centrifuge	Milchbuttern
1881 September 28. . . .	0,08	0,12	0,23	0,19	0,11	0,79	0,81	0,44
Oktober 14.	0,11	0,11	0,12	0,12	0,09	0,79	0,65	0,53
November 3.	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0.37	0,29	0,38
1882 Januar 23.	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,16	0,15	0,34
Februar 13	0,04	0,03	0,04	0,04	0,03	0,19	0,19	0,28
März 6.	0,04	0,03	0,04	0,04	0,03	0,19	0,17	0,40
Durchschnitt	0,06	0,06	0,09	0,08	0,05	0,42	0,38	0,39
altmelkende Kühe; 27. Novbr.							0,34	0,39
16. Dezbr.							0,26	0,32
neumelkende Kühe; 27. Novbr.							0,83	0,50
16. Dezbr.							0,18	0,28
Durchschn. von 10 Versuchen						—	0,39	0,38

In noch höherem Grade findet eine merkwürdige Übereinstimmung statt zwischen den wirklichen Fettquantitäten, welche in der Buttermilch aus dem Rahme von gleich grofsen Portionen derselben Milch zurückbleiben. Dagegen wird die Fettmenge der Buttermilch nach dem Milchbuttern immer bedeutend gröfser sein, als die Fettmenge der Buttermilch nach einem von derselben Portion Milch gewonnenen Rahm.

Um aber den Einflufs des Fettgehaltes des Butterungsmaterials richtig beurteilen zu können, wird es notwendig sein, die Fettmenge der Buttermilch für eine konstante Rahmmenge, oder, richtiger, für eine konstante Fettmenge des Rahmes zu berechnen. Wird letztere gleich 100 gesetzt, so ergeben sich für die in der Buttermilch bleibenden Fettmengen die in der letzten Kolonne der Tab. I aufgeführten Ziffern, unter denen man fast stets (mit Ausnahme der schon genannten Unregelmäfsigkeiten in den Versuchen September-Oktober 1881) ein *gleichmäfsiges und gesetzmäfsiges Abnehmen mit steigendem Fettgehalte des Butterungsmateriales* beobachtet (siehe Tab. I).

Um indessen eigene Erfahrungen zu gewinnen über die unbewiesene Behauptung Kirchners[1]), dafs, wenn man beim Abrahmen mehrere Prozent Rahm nimmt, diesen also mit Magermilch verdünnt, mehr disponibles Fett für die Butterbildung erhält, als wenn man (der prozentische Fettgehalt der Magermilch in beiden Fällen gleich vorausgesetzt) einen mehr konzentrierten Rahm nähme, wurden die jetzt mitzuteilenden Experimente ausgeführt. Es ist zwar einzuräumen, dafs beim Vermischen einer gegebenen Rahmmenge mit einer Quantität Magermilch, die absolute Fettmenge des Butterungsmaterials durch das hinzukommende Fett der Magermilch etwas, wenn auch nur wenig, vergröfsert wird, aber es kann natürlich durchaus keine Konsequenz hieraus sein, dafs auch eine um so viel gröfsere Fettquantität ausgebuttert wird.

Bei unseren Untersuchungen verfuhren wir, um soweit möglich alle Bedingungen, mit Ausnahme des Fettgehaltes, bei den mit einander zu vergleichenden Rahmportionen gleich zu halten, so, dafs bei jedem Versuche die ganze Rahmmenge in zwei Portionen geteilt wurde, von welchen die eine darauf mit ihrem halben, gleichen

---

1) Milchzeitung 1887, S. 733.

oder doppelten Gewichte centrifugierter Magermilch (von durchschnittlich 0,2 pCt. Fett) gemischt wurde. Jede Portion wurde dann für sich gesäuert und gebuttert, stets unter möglichst gleichen Umständen. Dies zeigte sich jedoch mit Hinsicht auf den Säuerungsgrad sehr schwierig zu erhalten, denn der dünnere Rahm zeigte stets eine stärkere Disposition zum Sauerwerden, als der mehr konzentrierte, selbst wenn die Säuerungsfaktoren (Temperatur und Quantität des zugesetzten Ansäuerungsmittels) vollständig gleich waren. Selbst aber im Versuche No. V, wo zum Ansäuern des dicken Rahmes $3^1/_2$ pCt. saure Buttermilch, zum dünnen Rahm dagegen nur 3 pCt. Buttermilch verwendet wurden, zeigte der erstere vor dem Buttern einen um 2 ccm $^1/_{10}$ normal. Lauge geringeren relativen Säuerungsgrad (in derselben Weise wie bei meinen früheren Versuchen bestimmt), als letzterer. Die Menge saurer Buttermilch, welche dem fetten Rahme zugesetzt wurde, in höherem Grade zu erhöhen, erschien nicht ratsam, weil dann die Gleichheit der parallelen Butterungen zu sehr verwischt werden konnte.

Von desto gröſserem Interesse würde es sein, vergleichende Butterungen von vollständig süſsem Rahme verschiedener Konzentration auszuführen. Bei diesen Versuchen (VII—XII) wurden die Rahmproben ganz wie oben behandelt, nur wurden sie nicht gesäuert. Es wurde der abends frisch zentrifugierte Rahm über Nacht in Eis verwahrt, am nächsten Morgen zum Teil mit ebenfalls gekühlter zentrifugierter Magermilch (aus derselben Vollmilch stammend) vermischt, zur Butterungstemperatur erwärmt und gebuttert. Zu diesen Versuchen mit süſsem Rahme wurden, um nicht zu sehr in den täglichen Betrieb der Meierei einzugreifen, nur kleinere Portionen benutzt, welche in einem kleinen Handbutterfasse (holsteinisch-dänische Konstruktion) verbuttert wurden.

Die gewonnene Butter wurde zwar gewogen, doch nicht mit hinreichender Genauigkeit, um ein Maſs für das Reinbuttern abzugeben. Auch ziehen wir vor, kein Gewicht auf diese Ziffern in gedachter Hinsicht zu legen, da die Butter meistens als Handelsware behandelt wurde, und deshalb stets eine etwas inkonstante Menge Buttermilch enthielt, welche nur durch Überarbeiten zu entfernen war. Nur selten (No. VIII, XI, XII) wurde ein solches Überarbeiten vorgenommen und die Butter auf

ihren Fettgehalt analysiert, um zu sehen, ob sich hierin eine mögliche Verschiedenheit geltend machen würde.

Sowohl vom Rahm wie von der Buttermilch wurden ausgenommene Proben nach der von mir früher beschriebenen Methode[1]) auf ihren Fettgehalt untersucht, und zwar wurden, namentlich von der Buttermilch fast stets Doppelanalysen ausgeführt. Aufserdem wurden von der Buttermilch aräometrische Fettbestimmungen nach Soxhlets Methode vorgenommen, wovon speziell in der nachfolgenden Abhandlung gesprochen werden soll.

Wir gehen jetzt zum Beschreiben der einzelnen Butterungsversuche über.

Butterungen von saurem Rahm.

I. 23. Januar. — Der Rahm wurde in beiden Fällen bei 19° C. mit 2 pCt. Buttermilch angesäuert. Der Säuerungsprozefs dauerte von 11 Uhr Vormittags bis 5 Uhr am nächsten Morgen.

a) 66 kg Rahm zeigte bei Analyse in süfsem Zustande 18,55 pCt., gesäuert 18,78 pCt. Fett. Der relative Säuerungsgrad entsprach für 50 ccm Rahm 38 ccm $^1/_{10}$ normale Lauge. Die Butterausbeute war 14 kg nebst 53 kg Buttermilch mit 0,42 pCt. Fett.

b) 66 kg desselben Rahmes, mit 33 kg Magermilch verdünnt, zeigte nach der Säuerung 12,09 pCt. Fett (berechnet 12,5 pCt.). Der Säuerungsgrad entsprach 37 ccm $^1/_{10}$ normale Lauge. Das Resultat des Butterns war 13 kg Butter und 88 kg Buttermilch mit 0,33 pCt. Fett.

II. 27. Januar. — Der Rahm in beiden Versuchen bei 19° C. mit 2 pCt. Buttermilch angesäuert.

a) 64 kg Rahm mit 14,69 pCt. Fett wurden in genannter Weise gesäuert; der relative Säuerungsgrad entsprach 34,0 ccm $^1/_{10}$ normale Lauge. Das Butterungsresultat war 13,75 kg Butter und 51,5 kg Buttermilch mit 1. 0,69 pCt.; 2. 0,72 pCt. Fett.

b) 64 kg Rahm mit 32 kg Magermilch zu einem Fettgehalt von 13,26 pCt. (berechnet 13,1 pCt.); relativer Säuerungsgrad = 35,5 ccm $^1/_{10}$ normale Lauge. Butterungsresultat 14 kg Butter und 84 kg Buttermilch, letztere mit einem Fettgehalte von 1. 0,42 pCt.; 2. 0,45 pCt.

---

1) Landwirtsch. Vers.-Stat. XXXIII. Bd., S. 395. — Siehe auch: ib. XXXIII. Bd., S. 100.

III. Februar. — In beiden Versuchen mit $2^1/_2$ pCt. Buttermilch bei 20° C. gesäuert; die Temperatur war nach dem Säuern in beiden Fällen auf 18° C. gesunken.

a) Rahmmenge 53 kg, Fettgehalt 22,34 pCt.; Säuerungsgrad = 39,0 ccm $^1/_{10}$ normale Lauge. Butterungszeit 35 Minuten. 12 kg Butter und 42 kg Buttermilch mit 1. 0,56 pCt.; 2. 0,54 pCt. Fett.

b) Die Mischung von 53 kg Rahm mit 53 kg Magermilch enthielt 10,9 pCt. Fett (berechnet: 11,2 pCt.). — Relativer Säuerungsgrad = 40,5 ccm $^1/_{10}$ normale Lauge. — Nach 49 Minuten Buttern wurden erhalten 12 kg Butter und 96 kg Buttermilch mit 1. 0,32 pCt.; 2. 0,36 pCt. Fett.

IV. 27. Februar. — Der Rahm mit 3 pCt. Buttermilch bei $20^1/_2$° C. gesäuert.

a) 50 kg Rahm mit 22,3 pCt. Fett; Säuerungsgrad 38 ccm $^1/_{10}$ normale Lauge. 29 Minuten Buttern. 13 kg Butter und 38,5 kg Buttermilch mit 1. 0,36 pCt.; 2. 0,39 pCt. Fett.

b) 50 kg Rahm mit 50 kg Magermilch verdünnt zeigten 11,00 pCt. Fett (berechnet 11,25 pCt.). Säuerungsgrad = 40 ccm $^1/_{10}$ normale Lauge. Nach 49 Minuten Buttern 12,5 kg Butter und 90,5 kg Buttermilch mit 1. 0,31 pCt.; 2. 0,29 pCt. Fett.

V. März.

a) 64 kg Rahm mit 20,29 pCt. Fett wurden bei 20° C. mit $3^1/_2$ pCt. Buttermilch angesäuert. Nach 18 Stunden war die Temperatur des fertigen Rahmes auf 18° C. gesunken, und der Säuerungsgrad bezog 36,8 ccm $^1/_{10}$ normale Lauge. Nach 32 Minuten Buttern bei 12° C. wurden erhalten 13,5 kg Butter und 53 kg Buttermilch mit 1. 0,53 pCt.; 2. 0,49 pCt. Fett.

b) 64 kg Rahm mit 32 kg Magermilch vermischt enthielten 13,70 pCt. Fett (berechnet 13,6 pCt.); wurden mit 3 pCt. Buttermilch bei 20° C. angesäuert. Der Rahm war erst nach 20 Stunden fertig gesäuert, und war dann die Temperatur der Rahmtonne auf 17° C. gesunken, der relative Säuerungsgrad = 38,7 ccm $^1/_{10}$ normale Lauge. Das Buttern dauerte 34 Minuten bei 12° C. und lieferte 13,5 kg Butter und 85,5 kg Buttermilch mit einem Fettgehalt von 1. 0,42 pCt.; 2. 0,47 pCt.

VI. 27. März.

a) 60 kg Rahm mit 19,51 pCt. Fettgehalt wurden bei 19° C.

mit 3 pCt. Buttermilch angesäuert. Die Temperatur sank während 10 Stunden auf 18,5° C., und der relative Säuerungsgrad betrug dann 40,6 ccm $^1/_{10}$ normale Lauge. Die Anfangstemperatur der Butterung war 12° C., und nach 30 Minuten Buttern wurden 13,5 kg Butter und 48,5 kg Buttermilch mit 1. 0,35 pCt.; 2. 0,30 pCt. Fett erhalten.

b) 60 kg Rahm mit 30 kg Magermilch vermischt enthielten im ganzen 12,82 pCt. Fett (berechnet 13,0 pCt.), wurden bei 19° C. mit 2 pCt. Buttermilch angesäuert. Nach 18 Stunden war der Säuerungsgrad 39,6 ccm $^1/_{10}$ normale Lauge und die Temperatur der Rahmtonne 18° C. Das Buttern wurde bei 12° C. vorgenommen und dauerte 39 Minuten. Das Resultat war 13,5 kg Butter und 78,5 kg Buttermilch mit 1. 0,40 pCt.; 2. 0,33 pCt Fett.

Butterungen von süfsem Rahme.

VII. 25. April.

a) 18 kg Rahm mit 19,4 pCt. Fett wurden bei 16° C. in 40 Minuten gebuttert und lieferten hierbei 3,80 kg Butter und 14,20 kg Buttermilch mit einem Fettgehalte der letzteren von 1. 1,41 pCt.; 2. 1,43 pCt.

b) 9 kg Rahm mit 9 kg Magermilch verdünnt, so dafs die Mischung 10,0 pCt. Fett enthielt (berechnet 9,8 pCt.), wurden bei 16° C. in 52 Minuten gebuttert, und gaben hierbei 1,90 kg Butter und 16,1 kg Buttermilch, in welcher 1. 0,93 pCt.; 0,97 pCt. Fett enthalten waren.

VIII. 9. Mai. — Buttern bei 14° C.

a) 18 kg Rahm mit 24,28 pCt. Fett lieferten in 39 Minuten 4,25 kg Butter und 13,75 kg Buttermilch, worin 1. 1,96 pCt. 2. 1,98 pCt. Fett.

b) Eine Mischung von 9 kg Rahm und 9 kg Magermilch mit 12,35 pCt. Fett (berechnet 12,24 pCt.), wurden in 57 Minuten auf 2,15 kg Butter und 17,85 kg Buttermilch mit 1. 0,80 pCt.; 0,78 pCt. Fett verbuttert.

IX. 25. Mai. — Buttern bei 13° C.

a) 16 kg Rahm wurden mit 23,04 pCt. wurden in 34 Minuten gebuttert und gaben hierbei 4,10 kg Butter und 11,90 kg Buttermilch mit 1. 1,39 pCt.; 2. 1,43 pCt. Fett.

b) 6 kg Rahm wurden mit 12 kg Magermilch verdünnt, so dafs die Mischung 7,64 pCt. Fett (berechnet 7,81 pCt.) enthielt.

Nach 45 Minuten Buttern wurden 1,5 kg Butter und 16,5 kg Buttermilch erhalten, letztere von 1. 1,80 pCt.; 2. 0,81 pCt. Fettgehalt.

X. 7. Juni. — Buttern bei 13° C.

a) 16 kg Rahm mit 23,15 pCt. Fett wurden in 34 Minuten 4,20 kg Butter und 11,8 kg Buttermilch mit 1. 1,13 pCt.; 2, 1,18 pCt. Fett.

b) 6 kg Rahm mit 12 kg Magermilch verdünnt enthielten 7,71 pCt. Fett (berechnet 7,82 pCt.). Buttern in 54 Minuten ergab 1,57 kg Butter und 16,43 kg Buttermilch mit 0,80 pCt. Fett.

XI. 13. Juni. — Buttern bei 13° C.

a) 16 kg Rahm mit 22,8 pCt. Fett wurden in 35 Minuten gebuttert, und gaben hierbei 4,15 kg Butter und 11,85 kg Buttermilch; letztere mit 1. 1,81 pCt.; 2. 1,83 pCt. Fett.

b) 6 kg Rahm mit 12 kg Magermilch auf einem Fettgehalte von 1. 7,6 pCt.; 2. 7,6 pCt. Fett (berechnet 7,7 pCt.) verdünnt, gaben nach 49 Minuten Buttern 1,50 kg Butter und 16,50 kg Buttermilch, worin 1. 0,84 pCt.; 2. 0,85 pCt. Fett waren.

XII. 19. Juni. — Buttern bei 13° C.

a) 16 kg Rahm mit 1. 21,40 pCt.; 2. 21,43 pCt. Fettgehalt wurden in 33 Minuten gebuttert, und gaben 4,10 kg Butter und 11,90 kg Buttermilch, worin 1. 1,67 pCt.; 2. 1,67 pCt. Fett waren.

b) 8 kg Rahm mit 8 kg Magermilch auf 1. 10,59 pCt.; 2. 10,64 pCt. Fettgehalt verdünnt (berechnet 10.81 pCt.), wurden in 45 Minuten gebuttert, und lieferten hierbei 2 kg Butter und 14 kg Buttermilch, worin 1. 1,04 pCt.; 2. 0,99 pCt. Fett waren.

Bei 3 Versuchen wurde die gewonnene (überarbeitete) Butter auf ihrem Fettgehalte analysiert; nämlich:

	a)	*b)*
VIII.	83,93 pCt.	83,81 pCt. Fett
XI.	83,40 „	83,80 „ „
XII.	83,63 „	83,53 „ „

Es schien also in der Zusammensetzung der Butter kein nennenswerter Unterschied zu bestehen, ob sie aus mehr oder weniger konzentriertem Rahm gewonnen ist. Ähnliches wurde auch von Fjord (l. c.) i. J. 1882 ausgesprochen.

Da es sich möglicherweise denken liefs, dafs die saure Reaktion, die jede süfse Milch und jeder süfser Rahm gegen Phenol-

phtaleïn weist, im höherem Grade bei dünnem, als bei konzentriertem Rahm hervortritt, habe ich mich wiederholt davon überzeugt, dafs dieses nicht der Fall ist, jedenfalls nicht in irgend einem nennenswerten Grade und nicht bei solchen Konzentrationsdifferenzen, welche in den hier besprochenen Versuchen vorliegen. Ich hebe dieses ausdrücklich hervor, denn wenn man einen Rahm und die entsprechende Magermilch beide in völlig süfsem und frischem Zustande unter Zusatz von Phenolphtaleïn auf dem relativen Säuerungsgrade titriert, so wird man die Rotfärbung bei der Magermilch meist etwas später, als bei dem Rahme, beobachten. Da indessen die bei der Titrierung sich ergebende saure Reaktion durchaus kein Mafs für die vorhandene Säuremenge ist, sondern auch von den amphoter reagierenden Phosphaten der Milchasche und von dem an und für sich sauer reagierenden Kaseïne abhängig ist, und diese Substanzen in Rahm und Milch von verschiedener Konzentration in ungleicher prozentischer Menge vorhanden sind, so wird es einleuchtend sein, dafs man von dieser Seite einen störenden Einflufs auf die vergleichenden Butterungen befürchten konnte. Wie genannt, ergaben jedoch spezielle Kontrolltitrierungen, dafs dieser Umstand für die vorliegende Frage ohne praktische Bedeutung ist. So ergab sich z. B.:

50 ccm süfser Rahm entsprachen 9,0 ccm $^1/_{10}$ norm. Lauge;
50 ccm Magermilch „ 9,25 ccm „ „ „

und im oben beschriebenen Versuche XI waren die relativen Säuerungsgrade für 50 ccm Rahm

in *a)* in *b)*

8,5 ccm $^1/_{10}$ norm. Lauge; 8,6 ccm $^1/_{10}$ norm. Lauge entsprechend.

Die nachfolgende Tabelle III giebt uns eine übersichtliche Darstellung der Resultate aus den Versuchen I—XII. Bei Vergleichung der Ergebnisse der Versuche A mit Buttern des dicken Rahmes mit den Ergebnissen unter B aus den Butterungen des verdünnten Rahmes sehen wir erstens bezüglich des prozentischen Fettgehaltes der Buttermilch, dafs derselbe bei süfser Butterung stets in der Reihe B (dünner Rahm) bedeutend geringer, als in der Reihe A (konzentrierter Rahm), ist. Bei den sauren Butterungen findet zwar derselbe Unterschied statt, doch weniger deutlich ausgesprochen. Einmal (Versuch VI) ist die Buttermilch

von B sogar von etwas (obgleich nur wenig) größerem prozentischem Fettgehalte als die Buttermilch, der A-Reihe; ein andermal (Versuch II) war die Differenz zwischen den Fettprozenten der A- und B-Reihe in derselben Richtung und auch von derselben bedeutenden Größe, wie gewöhnlich bei den Butterungen süßsen Rahmes. Wie schon erwähnt, lassen aber diese sauren Butterungsversuche die Gesetze nur sehr unrein und teilweise verwischt hervortreten wegen des störenden Einflusses, der namentlich der Verschiedenheit des Säuerungsgrades zuzuschreiben ist. Im Versuche VI war z. B. der relative Säuerungsgrad am größten in der konzentrierteren Rahmprobe, in II dagegen bei diesem Rahme, wie in der Regel, am kleinsten, und zwar auch in numerischer Hinsicht so außerordentlich niedrig, daß wahrscheinlich hierin die Ursache zur außergewöhnlich schlechten Ausbutterung in diesem Falle zu suchen ist.

Tabelle III.

		A. Konzentrierter Rahm.				B. Verdünnter Rahm.			
	Versuch No.	pCt. Fettgehalt des Rahmes	pCt. Fettgehalt der Buttermilch	kg Fett in der gewonnenen Buttermilch	Prozentgehalt des Rahmfettes, in der Buttermilch zurückgeblieben	pCt. Fettgehalt des Rahmes	pCt. Fettgehalt der Buttermilch	kg Fett in der Buttermilch aus einem Rahme gleich groß wie A	Prozentgehalt des Rahmfettes, in der Buttermilch zurückgeblieben
Gesäuerter Rahm	I	18,55	0,42	$0,222_6$	1,82	12,09	0,33	$0,290_4$	2,42
	VI	19,51	0,32	$0,155_2$	1,33	12,82	0,36	$0,274_8$	2,38
	II	19,69	0,70	$0,360_5$	2,86	13,26	0,43	$0,361_2$	2,85
	V	20,29	0,51	$0,270_3$	2,08	13,70	0,44	$0,376_2$	2,86
	III	22,34	0,55	$0,231_0$	1,95	10,90	0,34	$0,326_4$	2,83
	IV	22,3	0,37	$0,142_4$	1,28	11,00	0,30	$0,271_5$	2,47
Süßser Rahm	IX	23,04	1,41	$0,167_8$	4,55	7,64	0,80	$0,352_0$	9,51
	X	23,15	1,15	$0,135_7$	3,67	7,71	0,80	$0,350_4$	9,47
	XI	22,80	1,82	$0,215_7$	5,91	7,60	0,84	$0,380_3$	10,42
	VII	19,4	1,42	$0,201_6$	5,78	10,0	0,95	$0,305_8$	8,49
	VIII	24,28	1,97	$0,270_9$	6,18	12,35	0,79	$0,282_0$	6,34
	XII	21,41	1,68	$0,199_9$	5,84	10,62	1,01	$0,282_8$	8,32

Die nach dem prozentischen Fettgehalt der Buttermilch folgenden Ziffern der Tabelle III geben an, wie viele Kilogramm Fett hinterlassen sind in der ganzen Buttermilchmenge, doch so, daß

diese für den Versuch der B-Reihe auf einer des entsprechenden Versuches der A-Reihe gleichen Menge des konzentrierten Rahmes berechnet ist; werden z. B. in VII 18 kg konzentrierter Rahm verbuttert und 9 kg konzentrierter Rahm mit 9 kg Magermilch verdünnt, so werden im letzteren Falle die Fettmenge der Buttermilch aus 18 kg konzentriertem Rahm und 18 kg Magermilch berechnet u. s. w. — Betrachten wir die mit einander zu vergleichenden Ziffern dieser Reihen, so finden wir, dafs die absolute in der Buttermilch zurückbleibende Fettmenge im Gegensatz zu dem prozentischen Fettgehalte fast immer in der B-Reihe, d. h. bei Butterung des Rahmes in verdünntem Zustande, am gröfsten ist. Je verschiedener die Konzentration ist, desto mehr treten diese Unterschiede hervor, und auch hier im höheren Grade bei Butterung süfsen, als gesäuerten Rahmes. In zwei Versuchen (II und VIII) scheinen die Differenzen zwischen dem A- und dem B-Versuche nur von höchst minimaler Art, so dafs sie eigentlich als nicht existierend zu betrachten sind. Im ersteren Falle (No. II) mag dieses Verhalten in dem geringen Säuerungsgrade, besonders des konzentrierteren Rahmes und dem damit verbundenen unvollständigen Ausbuttern begründet sein; für VIII ist dagegen eine solche Annahme nicht zu machen, und läfst sich für das abweichende Verhalten in diesem Falle wohl keine Erklärung geben. Möglicherweise würden weitere Versuche, nach demselben Plane ausgeführt, mehrere solcher „Ausnahmefälle“ hervortreten lassen, so dafs es vielleicht ganz häufig sein mag, dafs die Gesamtmenge der in der Buttermilch zurückbleibenden Fettquantität von der Konzentration oder dem Verdünnungsgrade des Rahmes ganz unabhängig ist, ähnlich wie es sich bei den Fjordschen Versuchen (Tabelle II) ergab. Vorläufig scheint es uns indessen berechtigt, aus den vorliegenden Versuchen zu schliefsen, dafs ein *Rahm nach der Verdünnung mit möglichst fettarmer Magermilch geneigt ist, ein gröfseres Fettquantum in der Buttermilch zurückzulassen, als wenn derselbe Rahm in unverdünntem Zustande gebuttert worden war, wenn auch die Buttermilch des verdünnten Rahmes prozentisch weniger Fett enthält, als nach dem mehr konzentrierten Rahme.*

Berechnet man, des leichteren allgemeinen Vergleiches halber, die Fettmenge der Buttermilch in Prozentteilen der ganzen im Rahme (und Magermilch) befindlichen Fettmenge, so erhält man die

in den letzten Kolonnen aufgeführten Ziffern. Wir sehen hieraus dasselbe Resultat wie oben, mit denselben Ausnahmefällen, bei welchen die Fettmenge der Buttermilch sich bei fettem und magerem Rahme ungefähr gleichstellt, sonst aber stets gröfser nach dem verdünnten Rahme. Obgleich wir nicht genug betonen können, dafs die in verschiedenen Horizontalreihen der Tabelle III unter sich nicht komparabel sind, können wir uns doch nicht der Bemerkung entziehen, dafs sowohl für die A-, wie für die B-Versuche die in der letzten Vertikalreihe aufgeführten Ziffern bei den Butterungsversuchen mit süfsem Rahme bedeutend gröfser sind, als bei den Versuchen mit gesäuertem Rahme. Es ist dieses eine jedenfalls scheinbare Bestätigung der schon bekannten Thatsache, dafs ein gesäuerter Rahm fettarmere Buttermilch liefert, als (derselbe) Rahm in süfsem Zustande.

Um endlich die Butterungszeiten in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration des Butterungsmaterials zu erkennen, betrachten wir die untenstehende Tabelle IV.

Tabelle IV.

	A.			B.		
	Rahmmenge kg	Fettgehalt pCt.	Butterungszeit Min.	Rahmmenge kg	Fettgehalt pCt.	Butterungszeit Min.
III	53	22,34	35	106	10,9	49
IV	50	22,3	29	100	11,0	49
V	64	20,29	32	96	13,70	34
VI	60	19,5	30	90	12,82	39
VII	16	19,4	40	18	10,0	52
VIII	18	24,28	38	18	12,35	57
IX	16	23,04	34	18	7,64	45
X	16	23,15	34	18	7,71	54
XII	16	22,8	35	18	7,6	49
XI	16	21,41	33	16	10,61	45

Man sieht hieraus, dafs *die Butterungszeit stets für den dünneren Rahm am längsten war,* wenn auch der Zeitunterschied in einigen Fällen (V und VI) eben nicht sehr grofs war; doch war auch in diesen Fällen der konzentrierte Rahm nur mit einer halben Menge Magermilch verdünnt, gegen die ganze oder doppelte Gewichtsmenge des Rahmes in den anderen Versuchen. Dafs die längere Butterungszeit doch nicht nur auf der gröfseren Menge der

zu butternden Flüssigkeit beruht, sondern wirklich in der Konzentration des Butterungsmateriales seine Ursache hat, geht daraus hervor, dafs *sowohl in den Versuchen III—VI, wo bei den parallelen Versuchen ungefähr gleichgrofse Fettmengen in verschiedenen Rahmvolumina zu verbuttern waren, wie in den Versuchen VII—XII, mit nahezu gleichgrofsen Rahmquantitäten mit verschiedenen Fettmengen stets der dünnere Rahm ein längeres Buttern forderte.*

Wie schon berührt, bedaure ich, dafs ich zur Zeit nicht eine gröfsere Anzahl Versuche, namentlich mit Rahm von noch gröfserer Konzentration, vorlegen kann. Es ist durchaus nicht meine Meinung, dafs die mitgeteilten Versuche *hinreichend* sind für eine vollständige Begründung der angedeuteten Schlufssätze; die geringe Anzahl ist ausschliefslich in rein äufseren Verhältnissen, worüber ich nicht Herr bin, begründet, doch mag die Arbeit wohl immer als ein geringer Beitrag zur Beleuchtung der betreffenden Frage einige Bedeutung haben.

Die Butterungen sind unter Aufsicht des Molkerei-Instruktörs des hiesigen Instituts, Herrn Hallén, vorgenommen, die Analysen sämtlich von mir selbst ausgeführt; doch bin ich hierin bei einigen der Doppeltanalysen während der letzten Versuche von Herrn Baron O. Rudbeck assistiert worden.

IV. Über Fettbestimmungen in Buttermilch nach SOXHLETS aräometrischen Methode.

Von

JOHN SEBELIEN.

(Mitgeteilt auf dem nordischen landwirtschaftlichen Kongresse in *Kopenhagen*. Juli 1888.)

Bei Gelegenheit der in vorstehender Abhandlung besprochenen Butterungsversuchen wurde gleichzeitig die aräometrische Fettbestimmungsmethode Soxhlets in ihrer Anwendbarkeit auf Buttermilch geprüft. Die Gewichtsanalysen wurden, wie schon früher erwähnt, fast immer doppelt ausgeführt, und zur Untersuchung nach Soxhlets Methode wurden stets 2—3 Portionen Buttermilch in Arbeit genommen, welche jedoch nicht immer 2—3 Bestimmungen

gaben, weil es geschah, dafs die ausgeschiedene Äther-Fettlösung so gering war, dafs mehrere Portionen zusammengeschlagen werden mufsten, um genug Lösung für eine Bestimmung zu geben. Das Ausscheiden wurde immer durch einfaches Stehen nach dem Schütteln, und die Operationen wurden vollständig wie bei der Untersuchung von süfser Milch vorgenommen, ohne andere Mafsregeln als die ursprünglichen von Soxhlet angegebenen.

Die nachfolgende Übersicht zeigt ungefähr dasselbe Resultat, welches von ähnlichen Untersuchungen über abgerahmte Milch bekannt ist. Wenn auch die Übereinstimmung zwischen „Soxhlet" und Gewichtsanalyse oft ganz zufriedenstellend ist, so finden sich

	No.	Gewichtsanalyse		Soxhlet		Differenz
		Fett pCt.	Durchschnitt	Fett pCt.	Durchschnitt	Fett pCt.
gesäuerte Buttermilch	1	0,42	0,42	0,37; 0,37; 0,35	0,36	— 0,06
	2	0,33	0,33	0,28; 0,29	0,29	— 0,04
	3	0,69; 0,72	0,71	0,35; 0,37	0,36	— 0,35
	4	0,42; 0,45	0,43	0,30; 0,30; 0,30	0,30	— 0,13
	5	0,56; 0,54	0,55	0,53	0,53	— 0,02
	6	0,32; 0,36	0,34	0,30	0,30	— 0,04
	7	0,36; 0,39	0,38	0,30	0,30	— 0,08
	8	0,31; 0,29	0,30	0,28	0,28	— 0,02
	9	0,49; 0,53	0,51	0,62; 0,63	0,63	+ 0,12
	10	0,42; 0,47	0,45	0,53; 0,53	0,53	+ 0,08
	11	0,35; 0,30	0,33	0,46	0,46	+ 0,13
	12	0,40; 0,33	0,37	0,43	0,43	+ 0,06
	13	0,37; 0,37	0,37	0,35	0,35	— 0,02
	14	0,92	0,92	0,93	0,93	+ 0,01
	15	0,73	0,73	0,74; 0,75	0,75	+ 0,02
	16	0,62	0,62	0,61; 0,62	0,62	0,0
	17	0,78	0,78	0,81; 0,82	0,82	+ 0,04
	18	0,50	0,50	0,53	0,53	+ 0,03
	19	0,29	0,29	0,30	0,30	+ 0,01
süfse Buttermilch	20	1,41; 1,43	1,42	1,40	1,40	— 0,02
	21	0,93; 0,97	0,95	1,05; 1,11	1,08	+ 0,13
	22	1,96; 1,98	1,97	1,97	1,97	0,0
	23	0,80; 0,78	0,79	0,99; 0,99	0,99	+ 0,20
	24	1,39; 1,43	1,41	1,44	1,44	+ 0,03
	25	0,80; 0,81	0,81	0,81; 0,77	0,79	— 0,02
	26	1,13; 1,18	1,15	1,18	1,18	+ 0,03
	27	0,80	0,80	0,72; 0,72	0,72	— 0,08
	28	1,81; 1,83	1,82	1,82	1,82	0,0
	29	0,84; 0,85	0,85	0,90	0,90	+ 0,05
	30	1,67; 1,69	1,68	1,70	1,70	+ 0,02
	31	1,04; 0,99	1,02	1,04; 1,04	1,04	+ 0,02

andererseits auch ziemlich bedeutende Abweichungen. Am gröfsten sind die Abweichungen im ganzen bei gesäuerter Buttermilch, und namentlich ist diese Abweichung auffallend in Beispiel No. 3, wo die Bestimmung nach Soxhlet 0,3 pCt. zu niedrig ist. Wir bemerken, dafs dieses eben dieselbe Buttermilch ist, welche sich im Versuche II A der vorigen Abhandlung in mehrfacher Hinsicht abnorm zeigte. Wird diese Bestimmung ausgenommen, so finden wir in den übrigen 18 Beispielen 3 solche, wo der Fehler der Bestimmung nach Soxhlet gröfser als 0,1 pCt. ist, 15, wo derselbe kleiner als 0,1 pCt. ist. Von den letztgenannten Bestimmungen rühren die No. 14—19 aus meiner früheren Arbeit von 1886, sind aber der Vollständigkeit wegen hier mit aufgeführt.

Zwischen den 12 Untersuchungen von süfser Buttermilch finden wir eine Bestimmung mit einer Abweichung von 0,2 pCt., eine mit einem Fehler zwischen 0,1 pCt. und 0,2 pCt. (beide zu hoch für Soxhlet), für die übrigen zehn ist der Fehler kleiner, als 0,1 pCt.



Heilung der Mosaikkrankheit des Tabaks.

Von

ADOLF MAYER.

Vor einigen Jahren wurden auch in dieser Zeitschrift (XXXII. 451) die Resultate einer gröfseren Arbeit der Versuchs-Station *Wageningen* über die Mosaikkrankheit des Tabaks mitgeteilt.

Auf Grund der Studien wurde damals u. a. anempfohlen: die Erneuerung der Erde in den Mistbeeten, in welchen der Tabak gesäet und die jungen Pflanzen gezogen werden.

Dieser Tage habe ich mich überzeugt, dafs dies Mittel von seiten der Praxis versucht worden ist und zwar mit ganz entscheidendem Erfolge. Ein Tabakpflanzer in *Amerongen*, Herr NICOLAS VAN OS, hat einen Teil seiner Mistbeete räumen und mit neuer Erde versehen lassen. Die Pflanzen aus diesen Beeten wurden besonders ausgepflanzt, dicht neben Pflanzen aus alten unverändert gelassenen Mistbeeten. Der Unterschied ist, wie ich mich persönlich überzeugt habe, wie Tag und Nacht. Die Pflanzen aus den alten Beeten sind zu 25 pCt. krank; unter denjenigen aus den neu angelegten Beeten war kaum eine einzelne kranke zu entdecken — vermutlich herrührend von kleinen Mengen alter infizierter Erde, welche doch immerhin mit der frischen Erde, an der Sohle des Beetes und an den Seiten desselben in Berührung war. Der genannte Pflanzer schätzt seinen Verlust infolge der Krankheit auf 200 —300 Gulden jährlich, während er die Erde in den Beeten mit Unkosten von 8 Gulden erneuern kann.

Zur Begründung der Mafsregel kann ich auf die ausführliche Darlegung in der erwähnten früheren Mitteilung hinweisen. Übri-

gens mufs ich beifügen, dafs Herr van Os keine Kenntnis unserer Ratschläge gehabt zu haben scheint, sondern durch eigene praktische Beobachtung zu diesem Versuch gekommen ist. Um so mehr ist das Resultat desselben eine erwünschte und unparteiische Bestätigung unserer früheren mehr theoretischen Ergebnisse.

Holländische Reichsversuchsstation
zu *Wageningen.*

Im Juli 1888.

Mitteilungen aus der agrikultur-chemischen Versuchs-Station zu Regenwalde.

Über die Bestimmung des Fettgehaltes der Leinkuchen.[1]

Von

Dr. P. BAESSLER.

Gelegentlich der Erörterung von Fettbestimmungen in Futtermitteln ist an dieser Stelle[2]) wiederholt darauf aufmerksam gemacht worden, dafs zur Erzielung richtiger Resultate es unbedingt notwendig sei, dafür Sorge zu tragen, dafs die zu extrahierende Substanz nicht nur den nötigen Feinheitsgrad besitzt, sondern auch, dafs sie durch längeres Erhitzen bei genau 100^0 vollständig von Wasser befreit ist, endlich dafs absolut wasserfreier Äther zur Verwendung gelangt. Aber auch bei gewissenhafter Einhaltung dieser Vorschrift bin ich bei der Untersuchung der Leinkuchen auf ihren Fettgehalt zu wiederholten Malen auf Schwierigkeiten gestofsen; es wurden Differenzen zwischen mehreren Bestimmungen bei ein und derselben Substanz beobachtet, für welche ich anfangs keine rechte Erklärung finden konnte. Um einen sehr eklatanten Fall zu erwähnen, sei angeführt, dafs die Fettbestimmung in einem Leinkuchenmehl, welches absichtlich ungewöhnlich lange im Wassertrockenschrank bei 100^0 zur Entwässerung gestanden hatte, 6,58 pCt. ergab und bei der Wiederholung der Bestimmung unter den gewöhnlich eingehaltenen Verhältnissen 13,49 und 13,63 pCt. Fett gefunden wurden.

Die Fettbestimmungen sind stets in der Weise von mir ausgeführt worden, dafs je 5 g der durch ein Sieb von 1 mm Lochweite getriebenen Substanz 6—8 Stunden lang in einem Wassertrockenschranke, welcher, verbunden mit der kastenförmigen De-

---

1) Eingegangen am 11. Juli 1888. Red.

2) Vergl. Landwirtschaftl. Versuchs-Stat. 32, 1; 34, 420; 34, 460.

stillationsblase für Wasser, stets eine konstante Temperatur von 100° zeigte, zur Entwässerung gesetzt, sodann in die ebenfalls vorgetrocknete Patrone des Soxhletschen Fettextraktionsapparates eingefüllt und hierauf 12 Stunden lang der Einwirkung des Äthers überlassen wurden.

Letzterer war stets nach mehrtägigem Stehen über wasserfreiem, porösen Chlorcalcium über diesem, bei der vorliegenden Untersuchung über Natrium rektifiziert. Das nach dem Abdestillieren des Äthers im Extraktionskölbchen hinterbleibende Fett wurde 4 Stunden lang im erwähnten Wassertrockenschranke bei 100° erhitzt und dann gewogen. Durch oft wiederholte Versuche hatte ich mich überzeugt, dafs die unter den genannten Umständen vorgenommene Entwässerung der Substanz vollständig genügt, um gut übereinstimmende und genaue Werte zu erhalten; ebenso konnte nach vierstündiger Erhitzung des Ätherrückstandes keine weitere Gewichtsabnahme desselben konstatiert werden.

Von der Annahme ausgehend, dafs die oben erwähnten Differenzen bei der Fettbestimmung in den Leinkuchen nur daher rühren konnten, dafs ein Teil des Leinkuchenfettes während des Trocknens des Leinmehls bei 100° eine Veränderung erfährt, infolge welcher derselbe seine Löslichkeit in Äther einbüfst, ferner, dafs die Abnahme der Löslichkeit mit der Zeitdauer und dem Höhepunkt des Erhitzens zunehmen, endlich, dafs nach der Entwässerung des Leinkuchenmehls im Vakuum über Schwefelsäure durch die Ätherextraktion die volle Menge des vorhandenen Fettes, also der wirkliche Fettgehalt gefunden werden müfste, habe ich in 2 verschiedenen Leinkuchen (bez. I. und II.) eine Anzahl von Fettbestimmungen ausgeführt, welche im Mittel folgendes ergaben:

	I.	Differenz	II.	Differenz
In lufttrockenem Zustande extrahiert	8,02 pCt.	+ 0,33 pCt.	10,34 pCt.	+ 0,38 pCt.
Nach 72stündiger[1]) Entwässerung im Vakuum über Schwefelsäure . . .	7,69 „	—	9,96 „	—
Nach 6stündigem Trocknen bei 100°	3,74 „	— 3,95 „	7,70 „	— 2,26 „
Nach 10stündigem Trocknen bei 105°	2,56 „	— 5,13 „	5,41 „	— 4,55 „

1) Nach dieser Zeit wurde in den nächsten 24 Stunden eine nur minimale Gewichtsabnahme der Substanz konstatiert.

Die erwähnte Voraussetzung hat also volle Bestätigung gefunden. In jedem Falle, wo die Substanz höheren Temperaturgraden, sei es kürzere, sei es längere Zeit, ausgesetzt wurde, treten ganz erhebliche Verluste an Fettsubstanz ein.

Wenn man sich vergegenwärtigt, dafs die letztere in der Hauptsache durch Leinöl gebildet ist, also durch einen Körper, welcher im hohen Grade die Eigenschaften der trocknenden Öle besitzt, in dünnen Lagen der Luft ausgesetzt auszutrocknen und zu verharzen, so mufs man leicht zu dem Schlufs gelangen, dafs der Grund zu dem eigentümlichen Verhalten des Leinkuchenmehls, bei höheren Temperaturen entwässert nicht den vollen Fettgehalt bei der Extraktion an Äther abzugeben, ebenfalls in einer Verharzung, also in einer Oxydation des Leinkuchenfettes, zu suchen ist. Es müfste sich in diesem Falle eine Gewichtszunahme der Substanz bei der Entwässerung im trockenen Luftstrome nachweisen lassen. In der That gelingt das leicht; ja sogar bei gewöhnlicher Temperatur habe ich, als 24 Stunden lang ein vollkommen trockener Luftstrom über Leinkuchenmehl geleitet wurde, nach Abzug des Wasserverlustes eine solche Gewichtszunahme konstatieren können. 6,2820 g lufttrockenes Leinkuchenmehl (I.) gaben im Luftstrome an Wasser ab 0,3171 g und nahmen dabei an Gewicht zu um 0,0295 g.

Der Versuch gelangte mit dem Leinkuchen I in folgender Weise zur Ausführung.

In eine genau gewogene, reine Trockenröhre von der Form, wie sie zur Bestimmung des Wassergehaltes der Futterstoffe, im Strome getrockneten Wasserstoffes oder Leuchtgases Anwendung finden (sogenannte Ente), wurden ca. 5—10 g lufttrockenes Leinkuchenmehl gebracht und durch abermalige Wägung das Gewicht desselben festgestellt. Das Abzugsrohr der Trockenröhre stand in Verbindung mit zwei für sich zusammen gewogenen Chlorcalciumröhren, an welche sich zum Schutze derselben gegen etwa von aufsen eindringenden Wasserdampf eine dritte Chlorcalciumröhre anreihte, deren freies Ende zum Aspirator führte. Das weitere Einfüllungsrohr der Trockenröhre diente zum Zuleiten eines vollkommen trockenen Luftstromes. Derselbe passierte zuerst 2 Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure, hierauf drei grofse U-förmige Chlorcalciumröhren, ehe er in die Trockenröhre eintrat.

Diese letztere wurde bei Beginn des Versuches tief in ein Bad mit Wasser eingesenkt, welches im genau anschliefsenden Deckel 2 Öffnungen für das Einströmungs- und Abzugsrohr der Trockenröhre und ferner einen Rohransatz für den abziehenden Wasserdampf besafs. War der ganze Apparat zum Versuche zusammengesetzt, so wurde zuerst ein langsamer Luftstrom durch ersteren gesogen, dann erst mit der Erhitzung des Wassers zum Siedepunkt begonnen.

4,5095 g lufttrockenes Leinkuchenmehl (I) gaben, 12 Stunden auf 100° im trockenen Luftstrome erhitzt, an das Chlorcalciumrohr ab 0,5700 g und verloren an Gewicht 0,5090 g. Demnach hat eine Gewichtszunahme stattgefunden um 0,0610 g, d. i. auf die angewandte Substanz prozentarisch berechnet 1,35 pCt. Wägungen der Trockenröhre und des Chlorcalciumrohres fanden nach Verlauf von je drei Stunden statt. Es betrug:

	Verlust d. Trockenröhre an flücht. Körpern Gramm	Zunahme des Chlorcalciumrohres Gramm	Gewichtszunahme der Substanz Gramm
Nach 3stündigem Erhitzen:	0,4905	0,5360	0,0455
„ 6 „ „	0,5045	0,5550	0,0505
„ 9 „ „	0,5075	0,5650	0,0575
„ 12 „ „	0,5090	0,5700	0,0610

Die Sauerstoffaufnahme (wenn ich mich vorläufig so ausdrücken darf) ist also in den ersten drei Stunden der Versuchsdauer, als die Hauptmenge des Wassers entwich, am beträchtlichsten gewesen; sie betrug, auf die ganze innerhalb 12 Stunden aufgenommene Menge berechnet, 76,2 pCt.

Dem Chlorcalciumrohre wurde aufser Wasser, als dieses nach Verlauf von 3—4 Stunden ganz entwichen war, noch eine Substanz zugeführt, welche sich in kleinen braungelben öligen Tropfen weniger dem Abzugsrohre der Trockenröhre als vielmehr der kugelförmigen Erweiterung des Chlorcalciumrohres anlagerte. Dieselbe besitzt den Geruch des Leinöls, ist teilweise in Äther löslich, ihrer geringen Menge halber aber von mir nicht weiter untersucht. Ob dieselbe präformiert im Leinkuchen vorhanden oder ein bei der Oxydation des Leinkuchenfettes gebildetes sekundäres Produkt ist, vermag ich nicht anzugeben. Jedenfalls erklärt ihr Auftreten, dafs die durch Erhitzen im Luftstrome erhaltenen Werte für den

Wassergehalt der Leinkuchen zu hoch gefunden werden, wenn man sie aus der Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres berechnet, wie es auch nach dem Gesagten unstatthaft ist, sie aus dem Gewichtsverlust der Substanz in der Trockenröhre abzuleiten.

Der entwässerte Inhalt der Trockenröhre gab an absoluten Äther ab: 0,1234 g, entsprechend 2,74 pCt. Fett. Es wurde also fast genau so viel Fett gefunden als nach 12stündigem Erhitzen des Leinkuchenmehls auf 105° (2,56 pCt.).

Derselbe Versuch, mit Leinkuchen II wiederholt, ergab:

8,1261 g lufttrockenes Leinkuchenmehl gaben, 6 Stunden im trockenen Luftstrome auf 100° erhitzt, an das Chlorcalciumrohr ab 1,0100 g und verloren an Gewicht 0,8966 g. Demnach hat eine Gewichtszunahme stattgefunden um 0,1134 g, d. i., auf die angewendete Substanz prozentarisch berechnet, um 1,40 pCt. Auch bei diesem Versuche wurde das Auftreten der erwähnten braungelben, öligen Tröpfchen im Abzugsrohr der Trockenröhre beobachtet, nur der kürzeren Zeitdauer entsprechend in geringerem Mafse.

Die entwässerte Substanz der Trockenröhre gab bei der Extraktion mit Äther an diesen ab 0,6230 g, entsprechend 7,67 pCt. Fett, also fast genau so viel, als aus demselben Leinkuchen nach vorhergegangenem 6stündigen Trocknen im Wassertrockenschrank bei 100° erhalten waren (7,70 pCt.).

Es ist vorher die Gewichtszunahme, welche im trockenen Luftstrome bei 100° entwässerte Leinkuchensubstanz erfährt, als Sauerstoffaufnahme bezeichnet. Ist diese Bezeichnung eine berechtigte, d. h. geht wirklich ein Teil des Leinkuchenfettes durch Sauerstoffaufnahme unter erwähnten Verhältnissen in einen in Äther unlöslichen Körper über, so mufste, wenn der Versuch mit der Abänderung wiederholt wurde, dafs statt Luft, trockenes Wasserstoffgas über das Leinkuchenmehl während des Erhitzens geleitet wurde, nicht nur der Gewichtsverlust der Substanz der Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres entsprechen, sondern auch das im Wasserstoffstrome entwässerte Leinmehl an Äther bei der Extraktion dieselbe Menge Fett abgeben, welche in demselben nach der Entwässerung im Vakuum über Schwefelsäure ermittelt war. Auch diese Ansicht bestätigte der Versuch. Er wurde genau wie der vorhergehende ausgeführt; nur ist nicht verabsäumt, vor der Er-

mittelung des Gewichtsverlustes der Trockenröhre bezw. der Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres nach dem Erkalten des Apparates das Wasserstoffgas durch einen trockenen Luftstrom zu verdrängen.

8,6430 g lufttrockenes Leinkuchenmehl (II) gaben, 6 Stunden lang im Wasserstoffstrome bei 100° erhitzt, an das Chlorcalciumrohr ab 1,0200 g = 11,8 pCt. und verloren an Gewicht 1,0205 g.

Die in der Trockenröhre rückständige Substanz lieferte bei der Extraktion mit Äther 0,8642, entsprechend 10,00 pCt. Fett, also ebensoviel als im Mittel in dem über Schwefelsäure im Vakuum getrockneten Leinkuchenmehl gefunden war (9,96 pCt.).

Das gewogene Fett war ebenso wie dasjenige, welches bei der Extraktion des im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Leinmehles resultierte, von grüngelber Färbung und aufser letzterer vor dem braungelben, aus der durch Erhitzen entwässerten Substanz gewonnenen dadurch unterschieden, dafs es, wenn länger als nötig, um die letzten Ätherreste zu verjagen, einer Temperatur von 100° ausgesetzt, regelmäfsig an Gewicht zunahm, was sich bei dem braungelben Fett nicht oder in ganz untergeordneter Weise bemerklich machte. Die hierdurch entstehenden Gewichtsdifferenzen, als deren Grund Oxydationsvorgänge anzunehmen sein dürften, sind zwar keine beträchtlichen, immerhin schien mir diese Beobachtung der Erwähnung wert. Beispielsweise wog das durch den letzten Versuch erhaltene Fett:

	Gramm	Differenz Gramm	Prozente ang. Subst.
4 Stunden bei 100° getrocknet:	0,8642	—	—
6 „ „ „ „	0,8762	0,0120	0,14
8 „ „ „ „	0,8892	0,0250	0,29

Kommt es also auf höchste Genauigkeit bei der Fettbestimmung an, so müfste dieser Punkt berücksichtigt werden, und es würde sich empfehlen, entweder das rückständige Öl in das Vakuum über Schwefelsäure zu bringen, oder die letzten Ätherreste bei 100° im Wasserstoffstrome zu verjagen, was jedenfalls noch schneller gehen würde.

Der erwähnte braungelbe Ätherrückstand, weiterhin auf 100° erhitzt, erleidet eine Veränderung in der Weise, dafs er sich oberflächlich mit einer in Äther nicht löslichen, sondern als feine, durchsichtige Haut zurückbleibenden Schicht bedeckt. Diese Haut

schützt offenbar das darunter befindliche Fett vor weiterer Oxydation. Der grüngelbe Ätherrückstand nimmt bei längerem Erhitzen allmählich braungelbe Färbung an und zeigt dann dasselbe Verhalten.

Schliefslich ist noch eines kleinen Versuches Erwähnung zu thun, der ausgeführt wurde, um den Nachweis zu führen, dafs der Grund, weshalb in bei höherer Temperatur von Wasser befreiten Leinkuchenmehl weniger Fett gefunden werden mufs, als dem ursprünglich vorhandenen Gehalt entspricht, nur in einer Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Fettes zu suchen ist und dafs sich die sonstigen Bestandteile der Leinkuchen an dem Prozesse nicht weiter zu beteiligen scheinen, als dafs sie das Mittel zu einer höchst feinen Zerteilung des Fettes, also zur Erzeugung einer grofsen, der oxydierenden Wirkung der Luft dargebotenen Oberfläche abgeben.

Zu diesem Zwecke wurde eine genau abgewogene Menge frischen Leinkuchenfettes, erhalten durch die Ätherextraktion des im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Leinmehles, mit etwa der zehnfachen Menge frisch ausgeglühten Bimssteins von einer Korngröfse zwischen 0,5 und 1 mm in der mehrfach erwähnten Trockenröhre innig gemischt. Dieses liefs sich durch fortgesetztes Schütteln ohne Schwierigkeit erreichen; das Öl wurde vom Bimsstein aufgesogen und das Ganze bildete eine leicht zusammenhaftende Masse von grünlich-weifser Farbe. Nachdem die Röhre gewogen war, wurde sie, durchstrichen von einem langsamen Strome trockener Luft, 6 Stunden lang auf 100^0 erhitzt.

1,6705 g Leinkuchenfettes nahmen während dieser Zeit 0,2330 g Sauerstoff auf, ein Chlorcalciumrohr zeigte eine Gewichtszunahme von 0,1090 g, in der Hauptsache wohl herrührend von der oft erwähnten braun-gelben, öligen Substanz, die schon eine Stunde nach dem Versuchsanfang im Abzugsrohr der Trockenröhre und in der kleinen Kugel des Chlorcalciumrohres auftrat. Das Gemenge in der Trockenröhre hatte während des Versuches lichtbraun-gelbe Färbung angenommen und war ziemlich fest zusammengebacken, so dafs seine Entfernung aus der Röhre nur nach Zerschneiden derselben bewerkstelligt werden konnte.

Durch 6stündige Extraktion mit Äther wurden demselben entzogen 0,4400 g = 26,34 pCt. Fett. Die wieder getrocknete Sub-

stanz gab, mit sehr verdünnter Kalilauge kurze Zeit in der Wärme digeriert, eine rotbraune Lösung (ungelöst blieb nur Bimsstein), aus welcher sich auf Zusatz von Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion und nach längerem Schütteln der stark getrübten Flüssigkeit ein zäher, schmieriger, gelb-brauner Körper abschied, der sich vollständig in Alkohol, nur teilweise aber in Äther löste. Hierbei blieb ein harzartiger brauner Körper zurück, der auch aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von viel Äther in gelb-braunen Flocken erhalten werden konnte. Die ätherische Lösung gab nach dem Verdampfen ein zähflüssiges, braunes Fett, dem Anscheine nach stark verändertes Leinkuchenfett, wie es bei der Extraktion des lange Zeit bei 100° getrockneten Leinkuchenmehles mit Äther erhalten wird. Dafs durch Äther aus dem erhitzten Gemenge von Leinkuchenfett und Bimsstein nur 26,34 pCt. Fett während vierstündiger Einwirkung extrahiert wurden, und gleichwohl die zähe, gelb-braune Substanz, welche durch Neutralisation ihrer Lösung in sehr verdünnter Kalilauge sich niederschlug, bei der Behandlung mit Äther den gröfseren Teil an diesen abgab, erkläre ich mir so, dafs durch die Einwirkung des trockenen Luftstromes bei 100° eine Inkrustierung der mit Fett getränkten Bimssteinstückchen durch Harz (durch die oben erwähnten, in Äther unlöslichen, feinen durchsichtigen Häute) stattgefunden hat, welches sich bei der Oxydation bildete und, selbst in Äther unlöslich, den inneren Kern des unzersetzten Leinkuchenfettes der Lösung entzog.

Von einer Untersuchung der erhaltenen Produkte habe ich Abstand genommen, nicht nur aus dem Grunde, weil eine solche nichts mit dem Zweck dieser Arbeit gemein hat, sondern auch, weil es mir nur darauf ankam, die tief eingreifende Zersetzung des Leinkuchenfetts bei der Erhitzung im trockenen Luftstrome zu konstatieren.

Aus der vorliegenden Untersuchung lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Die in der gewöhnlichen Weise ausgeführte Fettbestimmung in den Leinkuchen (also die Extraktion der bei 100° unter Luftzutritt entwässerten Substanz) giebt falsche Resultate. Je nach dem Fettgehalt und der Zeitdauer der Austrocknung können die Werte um 5 pCt. und mehr zu niedrig ausfallen.

2. Dieser Fehler hat seinen Grund darin, dafs ein Teil des Leinkuchenfettes während der Entwässerung bei 100° unter Sauerstoffaufnahme in eine in Äther unlösliche Substanz übergeht. Zum Teil scheinen, wenn auch in untergeordnetem Mafse, unter diesen Umständen, namentlich aber bei Entwässerung im Luftstrome, wirkliche Fettverluste durch Verflüchtigung stattzufinden.

Zur Erlangung richtiger Werte sind deshalb

3. die Wasserbestimmungen in den Leinkuchen durch Trocknen entweder im Vakuum über Schwefelsäure, oder im trockenen Wasserstoffstrom bei 100° auszuführen, und

4. die Fettbestimmungen durch Ätherextraktion der nach 3 getrockneten Substanz.

Es lag nun nahe, zu untersuchen, ob auch das Fett der Mohnkuchen ein gleiches Verhalten zeigt, wie das der Leinkuchen. Ein gleiches Verhalten mufs man um so mehr annehmen, als dem Mohnöle eine noch stärkere Neigung auszutrocknen, zu verharzen, zugesprochen wird, als dem Leinöle. Leider stand mir kein Material zu Gebote, und da eine baldige Publikation dieser Arbeit aus verschiedenen Gründen erwünscht schien, so habe ich mir ein solches auch nicht mehr beschaffen können. Ich behalte mir aber vor, in nicht zu ferner Zeit an dieser Stelle über diesen Gegenstand zu berichten.



Die Salze der Milch und ihre Beziehungen zu dem Verhalten des Kaseïns.

Von

Dr. FRIEDRICH SÖLDNER.

Die Aschenbestandteile der Kuhmilch üben auf das Verhalten derselben nach vielen Richtungen hin einen bestimmten Einflufs aus. Ein besonderes Interesse bieten die Phosphate der Milch dar, welche zu der amphoteren Reaktion, zu den Gerinnungserscheinungen der Milch und zu einigen Eigenschaften des Kaseïns schon mehrfach in Beziehung gebracht wurden.

Betrachtet man das Verhältnis der Basen zu den Säuren der Milchasche, so fällt hierbei der grofse Überschufs an Basen auf. Eine solche Studie sei zunächst in folgendem an zwei von mir ausgeführte Analysen der Milchasche geknüpft. Über die angewandten Untersuchungsmethoden bei Ausführung dieser Analysen ist folgendes kurz zu bemerken:

200 cc Milch wurden unter Zusatz von kohlensaurem Natron eingedampft und verascht; die salpetersaure Lösung der Asche neutralisiert und die Phosphorsäure mittelst Eisenchlorid und essigsaurem Natron in essigsaurer Lösung abgeschieden; im Niederschlag die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode bestimmt; in einem Teil des Filtrates Calciumoxyd als Oxalat, Magnesiumoxyd als Ammonium-Magnesiumphosphat gefällt; in einem anderen Teil der salpetersauren Lösung der Milchasche wurde das Chlor als Chlorsilber bestimmt.

Zur Bestimmung der Alkalien wurden 100 cc Milch mit Zusatz von Ätzbaryt eingedampft und verascht, die Asche in Salzsäure gelöst, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kalk und Magnesia in bekannter Weise durch Baryt entfernt, die Alkalien als Chloralkalien

gewogen und die Menge Kaliumoxyd aus dem Platingehalt der abgeschiedenen Kaliumplatinchloridverbindung ermittelt.

Die in der Milchasche enthaltene Schwefelsäure-Menge wurde, da Schwefelsäure, wie es in der Regel der Fall ist, in dem Milchserum nicht enthalten war, — die Schwefelsäure der Asche entstammt dem Schwefel der Eiweifskörper — unberücksichtigt gelassen, ebenso wurde der minimale Eisengehalt, als hier weder von Belang noch von Interesse, nicht in Rechnung gezogen.

Es enthielt 1 l Milch:

	I.	II.
Chlor	0,820 g	0,980 g
Phosphorsäure	2,437 ,,	2,400 ,,
Kaliumoxyd	1,885 ,,	1,720 ,,
Natriumoxyd	0,465 ,,	0,510 ,,
Calciumoxyd	1,720 ,,	1,980 ,,
Magnesiumoxyd	0,205 ,,	0,200 ,,

Denkt man sich nun das vorhandene Chlor zunächst an Natrium, den Rest des Chlors an Kalium gebunden, die Phosphorsäure als Tricalcium- und Trimagnesiumphosphat vorhanden, und den sich noch ergebenden Rest an Phosphorsäure in Verbindung mit noch verfügbarem Kalium, so würden in einem Liter Milch enthalten sein:

	I.	II.
Chlornatrium	0,877 g	0,962 g
Chlorkalium	0,603 ,,	0,830 ,,
Kaliumoxyd	0,033 ,,	0,223 ,,
Tricalciumphosphat	3,176 ,,	3,652 ,,
Trimagnesiumphosphat	0,448 ,,	0,436 ,,
Trikaliumphosphat	2,212 ,,	1,467 ,,

Hiernach müfste:

1. die ganze Menge des Calcium- und Magnesiumoxydes als unlösliches Triphosphat in der Milch suspendiert, oder diese in Wasser an und für sich fast unlöslichen Verbindungen müfsten als solche durch ein besonderes Lösungsmittel in Lösung erhalten sein (etwa wie eine alkalische Lösung von citronensaurem Ammon gefälltes Tricalciumphosphat zu lösen vermag);

2. müfste die Milch, weil nur Tri-Alkaliphosphate und freies Kaliumoxyd (resp. -Hydrat) enthaltend, stark alkalisch reagieren, während dieselbe in Wirklichkeit bekanntlich amphotere Reaktion zeigt.

Bei dieser Betrachtung wurden indes einige Thatsachen unberücksichtigt gelassen, welche bei dem Studium des Verhaltens der Milchasche berücksichtigt werden müssen.

I. Ist nicht alle Phosphorsäure der Milchasche als solche in der Milch enthalten; ein Teil der in der Milchasche gefundenen Phosphorsäure ist erst bei der Veraschung aus dem Phosphor des Kaseïns entstanden.

Nimmt man den Kaseïngehalt der Milch zu 3 pCt., den Phosphorgehalt des Kaseïns mit Hammarsten zu 0,847 pCt. an, so würden 0,581 g Phosphorsäure pro Liter erst durch die Veraschung entstanden sein und sich die Menge der in der Milch wirklich vorhandenen Phosphorsäure zu I 1,856, II 1,819 berechnen: demnach rund 25 pCt. der Gesamtphosphorsäure als auf den Phosphor des Kaseïns treffend abzurechnen und die Aschenbestandteile wie folgt zu gruppieren sein:

	I.	II.
Chlornatrium	0,877 g	0,962 g
Chlorkalium	0,603 „	0,830 „
Trikaliumphosphat	0,478 „	—
Kaliumoxyd	1,185 „	1,196 „
Trimagnesiumphosphat	0,447 „	0,270 „
Magnesiumoxyd	—	0,076 „
Tricalciumphosphat	3,173 „	3,653 „

Hiernach würde die Hauptmenge (Anal. I) oder die ganze Menge (Anal. II) des nicht an Chlor gebundenen Kaliums als Kaliumoxyd resp. als Kaliumhydroxyd vorhanden sein, das Verhältnis der Säuren zu den Basen also noch weiter zu gunsten des Vorwaltens der Basen verschoben, das Gelöstsein der Kalksalze noch unwahrscheinlicher und die anzunehmende Alkalescenz würde mit der thatsächlichen noch mehr in Widerspruch stehen, als wie in unserer früheren Betrachtungsweise ausgeführt wurde.

II. Zu den in der Milch enthaltenen Säuren mufs auch das Kaseïn gerechnet werden, welchem unzweifelhaft die Fähigkeit zukommt, mit den Basen der Milch salzartige Verbindungen einzugehen. Dafs das Kaseïn die Rolle einer Säure spielt, hat Hammarsten,[1]) welchem wir die genauesten und inhaltreichsten Unter-

1) Zur Kenntnis des Kaseïns und der Wirkung des Labferments. Festschrift. Upsala 1877, S. 20.

suchungen über die Eiweifskörper der Milch verdanken, gezeigt: das rein dargestellte Kaseïn reagiert gegen Lackmus ausgesprochen sauer, es bindet Ätzkalk unter Bildung einer sauer reagierenden Verbindung, und es treibt Kohlensäure aus Calciumkarbonat aus. Das Kaseïn dialysierter Kaseïnkalklösungen enthielt jedoch nach Hammarsten nur 0,8—1,2 pCt. Calciumoxyd. Diesem Befunde nach würde das Basenbindungsvermögen des Kaseïns bei weitem nicht ausreichend sein, um die Vorstellung zu rechtfertigen: In der Milch sind bei amphoterer Reaktion derselben, Kalk- und Magnesiasalze gelöst vorhanden; der Hauptmenge nach als Monophosphate oder zum geringeren Teile als Diphosphate, soweit die Löslichkeit letzterer es gestattet. Bei einem Kaseïngehalte der Milch von 3 pCt. würden 0,360 g Calciumoxyd (Kaseïnkalk nach Hammarsten 1,2 pCt. Calciumoxyd) pro Liter von dem Kaseïn gebunden werden können, während wenn man sich nur das Tricalciumphosphat allein — Magnesia- und Alkalitriphosphat, sowie überschüssiges Kaliumoxyd unberücksichtigt gelassen — als Monophosphat denkt, 1,10 (Anal. I) oder 1,3 (Anal. II) g Calciumoxyd durch das Kaseïn zu binden wären.

Nachdem das Basenbindungsvermögen des Kaseïns von Hammarsten in der Weise festgestellt wurde, dafs er „möglichst reines Kaseïn in wenig Kalkwasser löste und den überschüssigen Kalk durch Dialyse zu entfernen sich bemühte,“[1]) erscheint es nicht festgestellt, ob das Kaseïn unter besonderen oder anderen als hier eingehaltenen Bedingungen nicht mehr Calciumoxyd zu binden vermöge. Meine nach dieser Richtung angestellten Versuche ergaben folgende Resultate:

Bestimmung der Basizität des Kaseïns durch Bestimmung der Kohlensäuremenge, welche Kaseïn aus kohlensaurem Kalk austreibt:

Das zu den Versuchen verwendete Kaseïn wurde genau nach der Vorschrift Hammarstens[2]) dargestellt, die hier kurz mitgeteilt sei. Die mit 4 Volumen destilliertem Wasser verdünnte frische Kuhmilch wird mit Essigsäure zur Gerinnung gebracht (für je 100 ccm frischer Milch sind in der Regel 8 ccm Normal-Essigsäure zur vollständigen Ausfällung des Kaseïns erforderlich, wobei nur

1) a. a. O. S. 20.
2) Festschrift S. 7.

ein kleiner Überschufs an Säure vorhanden ist). Das ausgeschiedene Kaseïn wird mit destilliertem Wasser durch Dekantation möglichst rasch ausgewaschen, auf Leinwand gesammelt, abgeprefst, in der Reibschale fein zerrieben und mit soviel verdünnter Natronlauge gelöst, dafs die Lösung schwach saure Reaktion zeigt. Die mehrfach durch Papier filtrierte, opalisierende Flüssigkeit, entsprechend verdünnt, wird mit Essigsäure nochmals gefällt, der Niederschlag auf Papierfilter gesammelt, unter Wasser fein zerrieben und auf einem Filter mit destilliertem Wasser ausgewaschen. Der von dem Filter genommene Rückstand wird wieder fein zerrieben, in Natronlauge unter Erhaltung der sauren Reaktion der Flüssigkeit gelöst, zum drittenmale noch mit Essigsäure gefällt, der Niederschlag, wie bei der zweiten Fällung angegeben, ausgewaschen, mit dem Papierfilter soweit geprefst, dafs sich derselbe vom Papier gut abheben läfst. Das so erhaltene Kaseïn wird schliefslich mit 97prozentigem Alkohol verrieben, die Emulsion rasch auf Filter gebracht, der Rückstand mit Alkohol, hierauf mit Äther gewaschen, der Niederschlag in der Reibschale verrieben und unter der Luftpumpe über Schwefelsäure von Äther und Wasser vollständig befreit. Das so erhaltene Kaseïn stellt ein staubfreies, schneeweifses Pulver dar.

Zur Gewinnung von reinem Kalkkarbonat wurde eine Lösung reinsten Chlorcalciums mit durch wiederholtes Umkrystallisieren gereinigtem kohlensauren Natron heifs gefällt, der Niederschlag durch Dekantation mit destilliertem Wasser ausgewaschen und der erhaltene kohlensaure Kalk als feinster Schlamm aufbewahrt.

Zur Bestimmung der aus kohlensaurem Kalk durch Kaseïn ausgetriebenen Kohlensäuremenge diente der bekannte Apparat, welchen Fresenius[1]) zur Ausführung der Kohlensäurebestimmung nach der Methode von Kolbe angegeben hat (Absorption der Kohlensäure in Natronkalkröhren).

Das abgewogene mit Wasser durchfeuchtete Kaseïn wurde in dem Zersetzungskolben mit einer Aufschlämmung von kohlensaurem Kalk — enthaltend circa 1 g kohlensauren Kalk — mittelst des Hahntrichters zusammengebracht, und die Zersetzung, welche unter Aufschäumen erfolgt, durch entsprechendes Erhitzen der Mischung

1) Fresenius: Anleitung zur quant. chem. Anal. 1875, S. 449.

reguliert, und schliefslich das Gemisch im Kochsalzbade zum Kochen erhitzt. Das in dem Zersetzungskolben zurückbleibende Kaseïn stellt eine in der Wärme plastische Masse dar, welche beim Erkalten hart und spröde wird und sich in Wasser nur sehr langsam wieder löst. Es wurden durch Kaseïn aus kohlensaurem Kalk folgende Mengen Kohlensäure ausgetrieben:

No.	Angewandtes Kaseïn g	Kohlensäure g	Kohlensäure in pCt. des angewandten Kaseïns
1	5,517	0,1059	1,92
2	5,614	0,1167	2,09
3	5,434	0,1150	2,05
4	4,894	0,0944	1,93
5	2,753	0,0547	1,99
6	7,948	0,1470	1,85

100 g Kaseïn treiben aus kohlensaurem Kalk im Mittel der wie ersichtlich gut übereinstimmenden Versuche 1,97 g Kohlensäure aus, entsprechend 2,39 g Calciumoxyd, welche von dem Kaseïn gebunden wurden.

Die auf diese Weise durch Kochen von Kaseïn mit einer Aufschlämmung von kohlensaurem Kalk entstehende Kaseïnkalkverbindung, resp. eine solche von gleichem Kalkgehalt, läfst sich auch auf eine andere Weise darstellen.

Kaseïnkalklösungen werden erhalten, wenn man reines pulverförmiges, trockenes Kasein zunächst mit Wasser zu einem gleichförmigen Brei zerreibt und dann unter fortwährendem Reiben Kalkwasser oder verdünnte Kalkmilch in kleinen Anteilen dem Brei hinzufügt.

Zur Darstellung solcher Kaseïnkalkverbindungen benutzte ich Ätzkalk, welchen ich durch Glühen von gefälltem reinen kohlensauren Kalk dargestellt hatte.

In solchen Fällen, wo es sich um die Kaseïnkalkverbindung von bestimmtem Kalkgehalt handelte, wurde eine gewogene Menge des kohlensauren Kalkes im Platintiegel über dem Gebläse ätzend gebrannt, der Glührückstand in Wasser aufgeschlämmt und in der beschriebenen Weise mit der gewogenen Kaseïnmenge zusammengerührt. Kalkarme Kalkkaseïnverbindungen reagieren gegen Lackmus sauer. Bei einem gewissen Kalkgehalt reagiert die Verbindung neutral und bei einem höheren Kalkgehalt mehr oder weniger

gegen Lackmus alkalisch. Eine gegen Lackmus ausgesprochen alkalisch reagierende Kaseïnkalkverbindung rötet aber nicht Phenolphtaleïn, verhält sich also gegen diese beiden Indikatoren etwa wie eine Lösung von Dinatriumphosphat (Dinatriumphosphatlösungen röten zwar auch Phenolphtaleïn, aber ein geringer Gehalt solcher Lösungen an Mononatriumphosphat hebt die alkalische Reaktion gegen Phenolphtaleïn auf, so dafs Mononatriumphosphatlösungen acidimetrisch mit Anwendung des genannten Indikators titriert werden können und man Dinatriumphosphat im Sinne der Mafsanalyse als nicht auf Phenolphtaleïn reagierend betrachtet).

Zu einer solchen Kaseïnkalklösung, welche rote Lackmustinktur blau färbte, Phenolphtaleïnlösung aber unverändert liefs, wurde nach Hinzufügung von etwas Phenolphtaleïn soviel Kalkwasser aus einer Bürette hinzugesetzt, bis die Lösung schwache, aber deutliche Alkalescenz gegen den genannten Indikator zeigte. In der eingedampften Flüssigkeit wurde nach Veraschen des Rückstandes auf 100 Teile angewandten Kaseïns 2,32 pCt. Calciumoxyd gefunden. Diese, oder richtiger gesagt, eine um ein geringes kleinere Menge Calciumoxyd verbindet sich mit dem Kaseïn zu einer auf Phenolphtaleïn wie ein neutrales Salz sich verhaltende Kaseïnkalkverbindung, welche jedoch gegen Lackmus sich wie eine alkalisch reagierende Substanz verhält. Dieselbe ist, wie schon erwähnt, mit jener zweifellos identisch, die durch Kochen von Kaseïn mit überschüssigem kohlensauren Kalk erhalten wird, wie aus dem gleichen Kalkgehalt beider Verbindungen: 2,39 und 2,32 Teilen Calciumoxyd auf 100 Teile Kaseïn, hervorgeht.

Zu einem gleichen Resultat hinsichtlich der Kalkmenge, welche das Kaseïn bis zur Bildung einer Phenolphtaleïn nicht verändernden Verbindung binden kann, gelangt man, wenn man Kaseïnkalklösungen, welche beliebige Mengen überschüssigen Kalkes enthalten, mit einer Mineralsäure von bekanntem Gehalt, in einer Probe unter Anwendung von Phenolphtaleïn und in einer zweiten unter Benutzung von Methylorange (Poiriers Orange III. Dimethylanilin-diazobenzolsulfosaures Ammon) titriert.

Die mit Phenolphtaleïn schwach rot gefärbte Lösung wird beim Hinzufügen der Säure zunächst farblos, wenn sich die schon genannte gegen Phenolphtaleïn indifferente, aber Lackmus bläuende Kaseïnkalkverbindung gebildet hat. Die mit Methylorange gelb

gefärbte Lösung wird durch die zugesetzte Mineralsäure rot gefärbt, wenn aller vorhandene freie und an Kasein gebundene Kalk, an die zugesetzte Säure gebunden und ein kleiner Überschufs von letzterer vorhanden ist.

In den vorliegenden Versuchen wurden zwei Kalkkaseïnlösungen von verschiedenem Kalkgehalt mit $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure unter Anwendung der genannten Indikatoren titriert. Die der Kaseïnkalklösung zugesetzte Menge Methylorange (1 ccm einer 0,015 pCt. Lösung dieses Farbstoffes) verbrauchte zur Hervorbringung des Farbenumschlags 0,18 ccm der Schwefelsäure, welche Menge von der beim Titrieren verbrauchten in Abrechnung kam. Der Kaseïngehalt der Lösungen war aus dem Stickstoffgehalt derselben, bestimmt nach der Kjeldahlschen Methode, berechnet. Als Grundlage für diese Berechnung galt, dafs das Kaseïn 15,65 pCt. N. enthält. Es fand nämlich Hammarsten[1]) in dem nach seiner Methode dargestellten Kaseïn (2—8 mal gefällt nach der Dumasschen Methode 15,56—15,72, im Mittel 15,65 pCt. Stickstoff. In zwei von mir nach der Kjeldahlschen Methode ausgeführten Stickstoffbestimmungen, mit einem 6 mal gefällten Kaseïn, welches zum Zweck der Ermittelung seines Gehaltes an Phosphor dargestellt worden war, wurde erhalten 15,63—15,67 pCt., im Mittel 15,65 pCt. Stickstoff. Ritthausen[2]) fand in den durch Kupfersalz gefällten Gemengen der Milcheiweifsstoffe nach Dumas' Methode 15,3—15,7 pCt., im Mittel 15,5 pCt. Stickstoff.

Methylorange $^1/_{10}$Norm. SO_3 ccm verbraucht	Gesamt CaO in der Lösung Gramm	Phenolphtaleïn $^1/_{10}$ Norm SO_3 ccm verbraucht	Freies CaO	Kaseïngehalt der Lösung	Von Kaseïn gebundenes CaO	Auf 100 Teile Kaseïn treffen gebundenes CaO
16,10	0,045	8,10	0,0226	0,96	0,0234	2,43
34,65	0,097	21,00	0,059	1,64	0,038	3,34
					Mittel:	2,39

Die hier gefundenen Kalkmengen, von welchen angenommen werden mufs, dafs sie mit dem Kaseïn eine salzartige Verbindung

1) Zeitschrift für physiologische Chemie 7, 263.

2) Journ. f. prakt. Chemie N. F. 16, 237.

eingegangen sind, stimmen mit den in den früher mitgeteilten Resultaten erhaltenen Mengen 2,39 — 2,32, hier 2,39 pCt. gut überein.

Schliefslich wurde das Basenbindungsvermögen des Kaseïns durch Titrieren mit Natronlauge unter Anwendung von Phenolphtaleïn zu ermitteln gesucht. Derartige Versuche gelingen nur sicher, wenn man das staubfein-pulverige Kaseïn zuerst mit wenig Wasser zu einem gleichmäfsigen Schlamm verreibt, weitere entsprechende Mengen Wasser hinzufügt und die Natronlauge nur tropfenweise unter stetigem Umschütteln zufliefsen läfst. Feine Verteilung des Kaseïns beziehungsweise des Einhaltens der letzteren Bedingungen ist überhaupt bei allen Titrationsversuchen mit Kaseïn, resp. Kaseïnlösungen unerläfslich.

Gramm Kaseïn + 100 ccm Wasser	Verbraucht Kbkcentimeter $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge	Gramm Na_2O	100 Kaseïn binden Na_2O
4,070	34,5	0,1069	2,62
4,930	41,0	0,1271	2,57
		Mittel:	2,59

Die gefundene Menge Natriumoxyd, welche mit dem Kaseïn eine gegen Phenolphtaleïn sich neutral verhaltende Verbindung eingehen kann, ist einer Calciumoxydmenge von 2,34 Teilen auf 100 Teilen Kaseïn äquivalent; durch frühere Versuche gefunden 2,39 — 2,32 — 2,39 Calciumoxyd.

Die hier mitgeteilten Versuchsergebnisse beweisen nicht, dafs das Kaseïn nicht mehr einer Base, als hier gefunden, zu binden vermag; sie beweisen nur, dafs eine Lackmus bläuende, Phenolphtaleïn aber nicht rötende Kaseïnverbindung existiert, welche die angegebenen Basenmengen enthält; denn auch das Lackmus bläuende, Phenolphtaleïn nicht rötende Dinatriumphosphat wird erst zu einer gesättigten Verbindung, wenn es noch ein Molekül Natrium aufgenommen hat, welche gesättigte Verbindung nun auch Phenolphtaleïn rötet und sich letzterem gegenüber, in seinen Lösungen, wie eine freies Alkali enthaltende Flüssigkeit verhält. Die Kuhmilch ist aber eine Phenolphtaleïn nicht rötende Flüssigkeit, der Käsestoff der Milch kann also nicht mehr Basen gebunden enthalten, als die hier auf verschiedene Weise dargestellten oder entstandenen Kaseïn-

verbindungen enthalten haben, d. h. die hier gefundenen Basenmengen — im Mittel 2,36 Teile Calciumoxyd auf 100 Teile Kaseïn — können im Maximo in der Milch an Kaseïn gebunden sein.

Neben der genannten Kaseïnverbindung, welche auf 100 Teile Kaseïn 2,36 Calciumoxyd oder eine äquivalente Menge Natrium- oder Kaliumoxyd enthält, läfst sich noch die Existenz einer Verbindung des Kaseïns mit einer bestimmten geringeren Basenmenge daraus schliefsen, dafs es Kaseïnverbindungen mit Calcium-, Kalium- oder Natriumoxyd giebt, welche nicht nur Phenolphtaleïn sondern auch den Lackmusfarbstoff unverändert lassen. Das Verhältnis von Base zu Kaseïn in dieser Verbindung wird zu ermitteln sein, wenn fein aufgeschlämmtes Kaseïn mit Lösungen der genannten Basen von bekanntem Gehalt unter Zuhilfenahme von Lackmus titriert werden, oder zweckmäfsiger, wenn Kaseïnlösungen mit einem überschüssigen Gehalt an genannten Basen mit so viel einer Mineralsäure von bekanntem Gehalt versetzt werden, bis wieder die Flüssigkeit schwach saure Reaktion zeigt. Der letztere Weg wurde hier eingeschlagen und eine filtrierte Kaseïnlösung verwendet, deren Kalk- und Kaseïngehalt (letzterer aus dem Stickstoff der Lösung) bestimmt war. 100 ccm einer solchen Lösung von wechselndem Gehalt an Kaseïnkalk und wechselnder Zusammensetzung letzterer Verbindung wurden mit $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure titriert und zwar unter Anwendung von Phenolphtaleïn einerseits und Lackmus andererseits. Die Endreaktion konnte bei Anwendung von Lakmustinktur weniger deutlich, als bei Anwendung von sehr empfindlichem Lackmuspapier beobachtet werden und wurde deshalb letzterem resp. der Ausführung der Tüpfelmethode der Vorzug gegeben. Die gleichzeitig mit Phenolphtaleïn ausgeführten Parallelversuche liefern eine Bestätigung der früher erhaltenen Resultate nach etwas modifizierter Methode, insoferne Kaseïnkalklösungen mit analytisch bestimmtem Calciumoxydgehalt zur Anwendung kamen. Dieselben sind zur weiteren Ergänzung des Materials für die Beantwortung der bisher behandelten Frage und um dieselben den mit Lackmus ausgeführten Titrationsversuchen gegenüber zu stellen, hier angeführt.

Phenolphtaleïn als Indikator:

No.	Kaseïngehalt in 100 ccm: Gramm	Calciumoxydgehalt der Lösung Gramm	ccm $^1/_{10}$ Norm.-Schwefelsäure verbraucht	Der Schwefelsäure äquivalente Calc.-Oxydmenge Gramm	Calciumoxyd auf das Kaseïn treffend Gramm	Auf 100 Teile Kaseïn treffen Calciumoxyd
1	2,17	0,0634	5,22	0,0146	0,0488	2,25
2	3,00	0.1250	21,00	0,0588	0,0663	2,21
3	2,00	0,1560	38,20	0,1070	0,0490	2,40
4	0,96	0,0450	8,30	0,0230	0,0220	2,30
					Mittel:	2,29

Lackmus als Indikator:

No.	Kaseïngehalt in 100 ccm: Gramm	Calciumoxydgehalt der Lösung Gramm	ccm $^1/_{10}$ Norm.-Schwefelsäure verbraucht	Der Schwefelsäure äquivalente Calc.-Oxydmenge Gramm	Calciumoxyd auf das Kaseïn treffend Gramm	Auf 100 Teile Kaseïn treffen Calciumoxyd
1	2,17	0,0634	9,80	0.0274	0,0360	1,65
2	3,00	0,1250	29,50	0,0826	0,0424	1,41
3	2,00	0,1560	45,30	0,1268	0,0292	1,46
4	0,96	0,0450	10,20	0,0285	0,0165	1,71
					Mittel:	1.55

Aus den letzten Titrierungsversuchen mit Kaseïnkalklösungen, wobei Lackmus als Indikator verwendet wurde, ist zu entnehmen, — die geringe Menge der verbrauchten Säure, welche zur Hervorbringung der Endreaktion erforderlich war, kann aufser acht gelassen werden — dafs das Kaseïn mit Calciumoxyd eine gegen Lakmus sich neutral verhaltende Verbindung eingeht, in welcher auf 100 Teile Kaseïn im Mittel 1,55 Teile Calciumoxyd treffen. Ohne die Berechtigung einer zutreffenderen Benennung anzuzweifeln, sei aus Zweckmäfsigkeitsgründen hier diese Verbindung — 100 Teile Kaseïn, 1,55 Teile Calciumoxyd — im Hinblick auf ihr Verhalten zu Lackmus die „neutrale“ Kalk- (resp. Natron- oder Kali-) verbindung, die gegen Lackmus alkalisch, gegen Phenolphtaleïn indifferente Verbindung — 100 Teile Kaseïn, 2,36 Teile Calciumoxyd — die „basische“ Kalkverbindung des Kaseïns genannt.

Man kann mit dieser Bezeichnung dann die Vorstellung verknüpfen, dafs man Kaseïnkalk-, resp. Natron- oder Kalilösungen, welche weniger Basen enthalten und gegen Lackmus sauer reagieren, als Lösungen betrachtet, welche eine „saure" Kaseïnkalk-, Natron- oder Kaliverbindung enthalten.

Gegen Lackmus alkalisch reagierende, Phenolphtaleïn nicht rötende Kaseïnkalklösungen, welche die basische Verbindung von 100 Teilen Kaseïn, 2,36 Teilen Calciumoxyd enthalten, sind opalisierende Flüssigkeiten. Neutral oder schwach sauer reagierende Kaseïnkalklösungen, enthaltend die Verbindung von 100 Teilen Kaseïn mit 1,55 Teilen Calciumoxyd, besitzen milchweifses Aussehen und sind nur in ganz dünnen Schichten durchscheinend.

Neutrale oder schwach saure Kaseïnkalklösungen, welche durch Verreiben der entsprechenden Menge Kaseïn und Kalk dargestellt worden sind, nehmen die milchig-trübe Beschaffenheit erst an, nachdem sie einige Zeit gestanden haben. Beim Neutralisieren resp. schwachen Ansäuern alkalischer Kaseïnkalklösungen mittelst einer Säure, welche ein lösliches Kalksalz bildet, tritt mit abnehmender Alkalescenz sofort eine Verringerung der Durchsichtigkeit ein, die mit erreichter Neutralität oder geringer Überschreitung der letzteren ihr Maximum erreicht. Alkalisch, neutral oder eben nur wahrnehmbar sauer reagierende Kaseïnkalklösungen gerinnen beim Kochen nicht, stärker saure Lösungen bei um so geringerer Temperatur-Erhöhung, je saurer sie sind.

Zu dem Ausgangspunkte unserer Erörterungen über das Basenbindungsvermögen des Kaseïns zurückkehrend, handelt es sich noch um die Frage, welche der Kaseïnverbindungen, ob die neutrale oder basische, in der Milch enthalten ist.

Für den vorliegenden Fall ist es belanglos, ob in der Milch eine Kaseïnkalk- oder Kaseïnnatron- oder -Kaliverbindung enthalten ist; es handelt sich hier um die von dem Kaseïn gebundene Basenmenge überhaupt; es sei aber doch schon hier darauf verwiesen, dafs man es in dem Kaseïn der Milch unzweifelhaft mit einer *Kaseïnkalkverbindung* zu thun hat, worauf später noch zurückgekommen werden wird.

Die basische Kaseïnkalkverbindung mit 2,36 Teilen Calciumoxyd auf 100 Teile Kaseïn reagiert auf Lackmus stark alkalisch und wird durch Labferment nicht zur Gerinnung gebracht; die

Milch reagiert amphoter und gerinnt durch Lab. Es ist dieses Gegensatzes wegen im höchsten Grade wahrscheinlich, dafs der Käsestoff der Milch als die neutrale Kalkverbindung des Kaseïns zu betrachten sei.

Um jedoch diese Frage nicht vorweg zu gunsten unserer Folgerungen zu entscheiden, soll in den beiden nun folgenden Aufstellungen einmal der Käsestoff der Milch als die „neutrale", das andere Mal als die „basische" Kaseïnkalkverbindung betrachtet werden.

Verteilung der Basen und Säuren auf Salze der Milch unter Berücksichtigung des Phosphorgehaltes und des Basenbindungsvermögen des Kaseïns; pro Liter Milch:

Bei Gegenwart der „neutralen" Kaseïnkalkverbindung:

	I.	II.
Chlornatrium	0,877	0,962
Chlorkalium	0,603	0,830
Trikaliumphosphat	1,653	0,903
Kaliumoxyd	0,405	0,595
Tricalciumphosphat	2,315	2,793
Trimagnesiumphosphat	0,447	0,436
Calciumoxyd am Kaseïn	0,465	0,465

Bei Gegenwart der „basischen" Kaseïnkalkverbindung:

	I.	II.
Chlornatrium	0,877	0,962
Chlorkalium	0,603	0,830
Trikaliumphosphat	2,261	1,516
Kaliumoxyd	—	0,186
Tricalciumphosphat	1,867	2,347
Trimagnesiumphosphat	0,447	0,270
Calciumoxyd an Kaseïn	0,708	0,708

Durch die Berücksichtigung der an das Kaseïn gebundenen Basen ändert sich das Verhältnis von Basen zu Säuren in den Milchsalzen nicht so wesentlich, dafs das Ergebnis der Berechnung ohne weiteres verständlich geworden wäre. Wenn auch die Möglichkeit zugegeben werden mufs, dafs das gesamte nicht an Kaseïn gebundene Calcium- und Magnesiumoxyd als Triphosphat in der Milch enthalten sein kann, so stimmt doch der über dies Verhältnis hinausgehende Basengehalt, welcher hier durch die Trikaliumphosphat- und Kaliumoxydmenge zum Ausdruck gebracht ist, nicht mit der Thatsache, dafs die Milch eine amphoter reagierende

Flüssigkeit ist, welche erst nach weiterer Basenaufnahme alkalische Reaktion gegen Lackmus oder alkalische Reaktion gegen Phenolphtaleïn zu zeigen vermag (Milch oder ein Gemisch von Mono- und Dinatriumphosphat reagiert nicht auf Phenolphtaleïn „alkalisch“; Rötung tritt erst ein, wenn durch Zufügen von Ätzalkalien Dinatriumphosphat allein oder eine kleine Menge Trikaliumphosphat gebildet wurde).

Letztere Erwägung drängt zu der Annahme, dafs noch andere Säuren, als die von uns bisher angeführten, in der Milch enthalten sein müssen und zwar neben Kohlensäure auch organische Säuren. Die Notwendigkeit einer solchen Annahme ergiebt sich noch viel dringlicher, wenn man das Verhältnis von Basen zu Säuren in dem eigentlichen Milchserum betrachtet und zwar in jenem, welches durch Filtration der Milch durch eine poröse Thonzelle erhalten wird. Diese zuerst von Zahn[1]) angewendete Methode liefert ohne chemische Veränderung und ohne Anwendung wasserentziehender Mittel, auf rein mechanischem Wege ein Filtrat, welches sämtliche gelöste Stoffe enthält, Fett, suspendierte Stoffe, sowie das mehr im Zustande einer dünnen Gallerte vorhandene Kaseïn aber nicht in das Filtrat gelangen läfst. Über die Ausführung dieser Filtration und über die ihr verwandte Methode, das Serum der Milch durch Thonplatten aufsaugen zu lassen, komme ich noch zurück.

Es enthielt 1 l ganze Milch und das einem Liter Milch entsprechende Serum an Aschenbestandteilen:

	Ganze Milch	Serum
Chlor	0,98	0,98
Phosphorsäure	1,82	0,96
Kaliumoxyd	1,72	1,73
Natriumoxyd	0,51	0,46
Calciumoxyd	1,98	0,80
Magnesiumoxyd	0,20	0,13

Hierzu ist zu bemerken, dafs um Vergleichswerte zu erhalten, die im Serum gefundenen Mengen auf 1 l Milch umgerechnet wurden und zwar auf Grund der Thatsache, dafs die Chloride der Milch als unzweifelhaft in Wasser lösliche Verbindungen im Serum gelöst und dem entsprechend im Thonzellenfiltrat in demselben Verhältnis zu gelösten anderen Stoffen enthalten sein müssen, wie

1) Pflügers Archiv f. Physiol. 1869, 598.

in der Milch selbst. Übrigens sind, da das Serumvolum von dem Milchvolum nur um einige Prozente verschieden ist, die Unterschiede zwischen berechneten und gefundenen Werten nur gering, meistens fallen sie innerhalb der Beobachtungsfehler. Das Kaliumoxyd der Milch findet sich vollständig im Serum, worauf noch zurückgegriffen werden wird. Die Menge des Natriumoxyds ist im Serum etwas geringer, als in der ganzen Milch, was weit mehr in den bei der Natriumbestimmung unvermeidlich gröfseren Beobachtungsfehlern, als in anderen Verhältnissen, zu suchen sein wird. In der nun folgenden Aufstellung, in welcher Säuren und Basen zu Salzen gruppiert sind, sind deshalb die in 1 l Milch enthaltenen Chlor-, Kalium- und Natriumoxydmengen als auch in dem Serum enthalten eingesetzt.

In dem Serum eines Liters Milch sind gelöst:

Chlornatrium	0,962
Chlorkalium	0,830
Dikaliumphosphat	2,223
Dimagnesiumphosphat . . .	0,096
Magnesiumoxyd	0,098
Calciumoxyd	0,800

Aus dieser Zusammenstellung ergiebt sich unzweifelhaft, dafs aufser den bekannten Säuren in der Milch noch Säuren enthalten sein müssen, deren Natur und Menge uns nicht bekannt ist; denn es ist unmöglich, dafs eine amphoter reagierende, klare Flüssigkeit neben Chloralkalien alkalisch reagierendes Dikaliumphosphat und Calciumoxyd in der angegebenen Menge enthält.

Die Gegenwart von Milchzuckerkalk, einer stark alkalischen und die Alkalinität freien Kalkes besitzende Verbindung ist ebensowenig möglich, als die Anwesenheit gelösten Calciumoxydes selbst.

Die in der Milch enthaltene Kohlensäure kann an der Sachlage, wie sie sich hier darstellt, wenig ändern.

Nach den Untersuchungen von SETSCHENOW[1]) enthielt frische Kuhmilch unter einer Ölschicht gemolken 5,65, 6,72, 5,01 Vol. pCt. freie auspumpbare, aber keine gebundene Kohlensäure; PFLÜGER[2]) fand in auf andere Weise unter Luftabschlufs gemolkener Milch 7,60 und 7,40 Vol. pCt. freie Kohlensäure, in dem einen Falle

1) Zeitschr. f. rationelle Medizin v. HENLE und PFEIFFER 1861, S. 265.
2) Archiv f. Physiologie 1869, II. Jahrg., 173.

keine, in dem anderen Falle 0,2 Vol. pCt. durch Phosphorsäure ausgetriebene Kohlensäure, in Gewichtsprozenten im Mittel 0,140 g Kohlensäure pro Liter. Der Umstand, dafs fast immer die ganze Menge der Kohlensäure sich aus der Milch auspumpen läfst, sowie die relativ geringe Menge, in welcher dieselbe in der Milch enthalten ist, kann uns der Kohlensäure eine besondere Bedeutung für die Lösungsverhältnisse der Salze in der Milch nicht beilegen lassen. Eine Lösung von Di-Natriumphosphat, in welche Kohlensäure eingeleitet wird, zeigt zwar nach Soxhlet[1]) amphotere Reaktion, diese wird aber nach dem Genannten in der Milch nicht durch die Kohlensäure im wesentlichen bedingt, da die Milch, wenn sie durch Auspumpen oder Kochen von ihrem Kohlensäuregehalt befreit ist, keine auffallende Änderung in der amphoteren Reaktion erkennen läfst.

Die Abwesenheit der Milchsäure in der frischen Milch ist von verschiedenen Seiten dargethan worden. Wir wissen auch jetzt, dafs dieses Zersetzungsprodukt des Milchzuckers erst einige Zeit nachdem die Milch das Euter verlassen hat, in dieser auftritt. In der Drüse ist die Milch, wie Lister für die Kuhmilch und Escherich für die Frauenmilch dargethan hat, keimfrei und nach den Untersuchungen von Soxhlet und Henkel[2]) geht der Milchsäurebildung in der Milch ein „Inkubationsstadium“ voraus, in welchem die Acidität der Milch völlig unverändert bleibt, und welches für fast alle Temperaturen einen Zeitraum umfafst, der 40 pCt. von jenem beträgt, welcher zwischen dem Verlassen des Euters und dem Eintritt der freiwilligen Gerinnung liegt.

Die wichtigste Aufklärung über den in Rede stehenden Gegenstand liefert uns die im hiesigen Laboratorium von Th. Henkel[3]) gemachte Entdeckung, dafs die Kuhmilch als konstanten Bestandteil Citronensäure enthält.

Henkel fand, dafs beim Eindampfen eiweifsfreien Milchserums und bei Gegenwart entsprechender Mengen löslicher Kalksalze sich

---

1) Journal f. prakt. Chem. N. F. 6, S. 19.

2) Bericht über die Wanderversammlung bayerisch. Landwirte. München 1884.

3) Vorläufige Mitteilung hierüber durch Prof. Soxhlet in der Münchener Morph. Phys. Ges.; Bericht hierüber in der Münch. Med. Wochenschr. 1888, Nr. 19.

ein krystallinischer Niederschlag von citronensaurem Kalk abscheidet, welcher mit Schwefelsäure oder Oxalsäure zersetzt 0,8—1,2 g Citronensäure pro Liter Milch lieferte. Diese Citronensäure-Menge — durchschnittlich 1 g pro Liter — stellt nicht die ganze Menge dar, die in der Milch enthalten ist, sondern nur jenen Anteil derselben, der sich in der Form eines Kalksalzes unter den angegebenen Bedingungen ausscheidet. Bei dem derzeitigen Mangel einer analytischen Methode zur Bestimmung des Citronensäuregehaltes der Kuhmilch läfst sich dieser seinem wirklichen Werte nach als Faktor in unsere Rechnung nicht einsetzen.

In der folgenden Aufstellung wird von der Voraussetzung ausgegangen, dafs die im Milchserum als vorhanden sich berechnende Mengen Calcium- und Magnesiumoxyd an Citronensäure gebunden seien. Weiter wurde in derselben der Thatsache Rechnung getragen, dafs das Serum amphoter reagiert, und dafs 100 ccm Serum 3,2 ccm $^1/_4$ Normal-Natronlauge verbrauchen, um Phenolphtaleïn zu röten; dafs also eine dieser Alkalimenge äquivalente Menge Monokaliumphosphat im Serum enthalten sein mufs, welche das Vorhandensein einer entsprechenden Menge organischer Säure zur Voraussetzung hat; diese organische Säure wurde auch als Citronensäure berechnet (2,517 g pro Liter). Hiernach würde das Serum der Milch enthalten, resp. 1 l Milch an löslichen Salzen:

Chlornatrium	0,962	
Chlorkalium	0.830	
Dikaliumphosphat . . .	1,156	
Monokaliumphosphat . .	0,835	
Kaliumcitrat	0,495	(0,384 Citronens.)
Dimagnesiumphosphat .	0,096	
Magnesiumcitrat . . .	0,367	(0,313 Citronens.)
Calciumcitrat	2,133	(1,82 Citronens.)

Nach dieser Berechnung mufsten im Liter Milch 2,517 g Citronensäure enthalten sein, während Henkel aus dem angegebenen Milchquantum durchschnittlich 1 g dieser Säure präparativ gewinnen konnte. Jedenfalls ist mit der von Henkel gemachten Beobachtung der Nachweis geliefert, dafs in der Milch neben den uns bekannten Mineralsäuren, auch organische Säuren enthalten sind, welche bei der Betrachtung der Verhältnisse von Basen zu Säuren zunächst berücksichtigt werden müssen, bevor man zu einer komplizierten und schwer verständlichen Erklärung des anscheinend

vorhandenen Widerspruchs schreitet, der zwischen den thatsächlichen Lösungsverhältnissen und der angenommenen Zusammensetzung liegt. Nachdem einmal nachgewiesen ist, dafs eine organische Säure in relativ beträchtlicher Menge in der Milch vorhanden ist, braucht man wohl nicht auf die Erbringung des Beweises zu warten, dafs im Liter Milch anstatt der bisher präparativ gewonnenen Menge von 1 g Citronensäure die von 2,5 g enthalten sei, wie es unsere Rechnung verlangt; man wird vielmehr, ohne berechtigten Widerspruch herauszufordern, behaupten können, dafs der Gehalt des Milchserums an organischen Säuren das Zustandekommen von nur löslichen Milchsalzen im Serum bewirkt. Unter dieser Voraussetzung wären in unserem Beispiel, wie ausgeführt wurde, 2,5 g Citronensäure zur Bildung nur löslicher Salze und zum Zustandekommen einer amphoter reagierenden Lösung von angegebener Acidität erforderlich. Es ist selbstverständlich für unseren Fall gleichgültig, ob die organische Säure im Milchserum der ganzen Menge nach als Citronensäure vorhanden ist, oder ob neben der Citronensäure auch andere organische Säuren in der Milch enthalten sind; jedenfalls haben wir allen Grund, anzunehmen, dafs eine dem anscheinend ungedeckten Basenrest äquivalente Menge einer organischen Säure im Milchserum vorhanden ist, welcher der Menge von 2,5 g Citronensäure entspricht.

Die soeben mitgeteilten Untersuchungen über das Serum resp. Thonzellenfiltrat der Milch liefsen uns die Säuremenge kennen lernen, welche wir bei der Schlufsbetrachtung über das Verhältnis von Säuren und Basen in der Gesamtmilch einzusetzen haben, vor deren Ausführung die bisher noch nicht endgültig entschiedene Frage zu beantworten versucht werden soll, ob der Käsestoff in der Milch, als die neutrale oder basische Verbindung des Kaseïns mit Calciumoxyd zu betrachten ist. Es wurde an früherer Stelle darauf hingewiesen, dafs man es höchst wahrscheinlicherweise in der Milch mit der „neutralen" Kaseïnkalkverbindung zu thun habe, weil: 1. Die basische Verbindung gegen Lackmus stark alkalisch, die Milch aber amphoter reagiert. 2. Weil eine Kaseïnlösung, welche nur die basische Verbindung enthält und gegen Phenolphtaleïn nicht reagiert nach Zusatz einer minimalen Menge eines Alkalis Phenolphtaleïn rötet; die Milch hingegen braucht, um gegen Phenolphtaleïn alkalische Reaktion zu zeigen, noch eine verhältnis-

mäfsig beträchtliche Menge an Alkali, und zwar 100 ccm durchschnittlich 7 ccm $^1/_4$ Normal-Natronlauge. 3. Weil die basische Kaseïnkalkverbindung durch Lab nicht zur Gerinnung gebracht wird, während die neutrale Verbindung ebenso wie die Milch durch Lab koaguliert wird.

Einen weiteren Anhaltspunkt dafür, dafs in der Milch die neutrale Kaseïnkalkverbindung enthalten ist, ergiebt sich aus der Betrachtung des Verhältnisses der Acidität ganzer Milch zu der Acidität des Thonzellenfiltrates, des Milchserums.

Bestimmt man die durch saure Phosphate bedingte Acidität der Milch nach der Methode Soxhlet und Henkel (50 ccm Milch werden unter Zusatz von 2 ccm einer alkoholischen 2prozentigen Phenolphtaleïnlösung mit $^1/_4$ Normal-Natronlauge titriert, wobei als Endreaktion das Auftreten einer eben bemerkbaren Rötlichfärbung der Flüssigkeit zu betrachten ist; die Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter dient als Ausdruck für die Acidität, so findet man, dafs 100 ccm Milch in der Regel 7 ccm $^1/_4$ Normal-Natronlauge zur „Neutralisation“ erfordern. Diese Acidität zeigte auch die Milch I. Die Acidität des Thonzellenserums ist in der Regel nur halb so grofs. 100 ccm Thonzellenfiltrat der Milch I verbrauchten zur Neutralisation unter denselben Verhältnissen, wie bei der Titrierung der Milch, 3,2 ccm $^1/_4$ Normal-Natronlauge. Die Differenz beträgt 3,8 ccm, welche nur von dem nicht filtrierbaren Kaseïn gebunden worden sein können. (Das Fett der Milch spielt hierbei keine Rolle, da bei durch Centrifugieren möglichst entfetteter Milch sich dasselbe Verhältnis zeigt.) 3,8 ccm $^1/_4$ Normal-Natronlauge entsprechen 0,0266 g Calciumoxyd. 3 g Kaseïn in 100 ccm Milch enthalten als basische Verbindung, wie aus den früher mitgeteilten Versuchen hervorgeht, 0,0717 g Calciumoxyd, als neutrale Verbindung 0,0465 Calciumoxyd; Differenz 0,0252, welch’ letztere Menge Calciumoxyd also zur Überführung von 3 g der neutralen Verbindung in die basische erforderlich ist, in Wirklichkeit wurden 0,0266 g verbraucht. Dieses Versuchsergebnis mufs im Zusammenhalte mit den unter 1, 2, 3 hervorgehobenen als eine genügende Fundierung der gemachten Annahme betrachtet werden, nach welcher der Käsestoff der Milch als die „neutrale“ Verbindung des Eiweifsstoffes: Kaseïn mit einer Base zu betrachten ist.

Wir gelangen nun zur Aufstellung unserer Schlufsrechnung über die Gruppierung der Basen und Säuren der Milch zu Salzen, bei welcher Aufstellung folgende Umstände berücksichtigt wurden:

1. dafs nicht die ganze Menge der Phosphorsäure der Milchasche als solche in der Milch enthalten ist, dafs vielmehr 25 pCt. derselben dem Phosphor des Kaseïns entstammen;

2. dafs das Kaseïn als Säure zu betrachten ist, welche ein bestimmtes Basenbindungsvermögen besitzt;

3. dafs der Käsestoff der Milch als die *neutrale Verbindung* des Eiweifsstoffes *Kaseïn mit* einer Base — *Calciumoxyd* — aufzufassen ist, in welcher Verbindung auf 100 Teile Kaseïn 1,55 Teile Calciumoxyd treffen.

4. Dafs die Milch eine amphoter reagierende Flüssigkeit ist.

5. Dafs die Milch noch Basen aufzunehmen vermag, um eine Phenolphtaleïn rötende Flüssigkeit zu bilden, und dafs die Phenolphtaleïn gegenüber vorhandene Acidität der Milch teils durch die Gegenwart saurer Phosphate (amphotere Reaktion), teils durch die Fähigkeit des Kaseïns bedingt wird, noch Basen aufzunehmen, ohne in eine, Phenolphtaleïn färbende, Verbindung überzugehen. Die Menge der sauren Phosphate in der Milch ergiebt sich aus der Differenz der Acidität der Milch und des Thonzellenfiltrates, welche Aciditätsdifferenz hier durch eine bestimmte Menge — 0,384 g — Citronensäure (s. o.) zum Ausdruck gebracht wird.

6. Dafs in der Milch bisher unbeachtet gebliebene, organische Säuren vorhanden sind, wie Henkel durch die Entdeckung der Citronensäure in der Kuhmilch mit Sicherheit nachgewiesen hat. Die Menge solcher organischen Säuren berechnet sich aus dem ungedeckten Basenrest des Thonzellenfiltrates, in unserem Falle zu 2,5 g Citronensäure (etwa doppelt so viel als Henkel präparativ aus Kuhmilch gewinnen konnte).

In einem Liter Milch sind nach Aschenanalyse II, auf welche sich auch die Analyse des Thonzellenfiltrates, sowie die sonstigen hier angeführten Untersuchungen zunächst beziehen, enthalten:

Chlornatrium	0,962
Chlorkalium	0,830
Monokaliumphosphat	1,156
Dikaliumphosphat	0,835

Kaliumcitrat	0,495
Dimagnesiumphosphat	0,336
Magnesiumcitrat.	0,367
Dicalciumphosphat	0,671
Tricalciumphosphat.	0,806
Calciumcitrat.	2,133
Calciumoxyd an Kaseïn	0,465

Die bemerkenswertesten Zahlen in dieser Aufstellung sind diejenigen, welche sich auf das Vorkommen von Di- und Tricalciumphosphat in der Milch beziehen. Bei Würdigung derselben dürfen wir jedoch nicht vergessen, dafs das Calciumphosphat hier deshalb als in Wasser unlösliches Di- oder Triphosphat erscheint, weil die Menge der in der Milch vorhandenen organischen Säuren (als Citronensäure berechnet) nur nach dem ungedeckten Basenrest des Serums berechnet wurde. Das Vorhandensein einer gröfseren Menge solcher Säuren anzunehmen, so dafs auch das Kalkphosphat als wasserlösliche Verbindung erschiene, wäre indes unzulässig, weil:

1. Nicht die ganze Menge des Calciumoxydes abzüglich jener, die an Kaseïn gebunden ist, und nicht die ganze Menge der Phosphorsäure der Milch im Serum resp. Thonzellenfiltrat vorhanden ist. Wäre die ganze Menge des Calciumoxydes und der Phosphorsäure als wasserlösliche Verbindung und in der Milch gelöst vorhanden, nämlich als Monocalciumphosphat und Calciumcitrat, so müfsten Calciumoxyd und Phosphorsäure der Milch ebenso wie dieses bezüglich der Chloralkalien thatsächlich stattfindet, ihrer ganzen Menge nach im Thonzellenfiltrate gefunden werden, was jedoch nicht der Fall ist.

Von der Phosphorsäure der Gesamtmilch[1]) mit 1,819 g pro Liter sind in der entsprechenden Menge Serum 0,96 g = 52,2 pCt. enthalten; 0,859 g = 47,8 pCt. finden sich in dem nicht filtrierbaren Anteile der Milch.

Von dem Gesamtcalciumoxyd der Milch sind 0,465 g an Kaseïn gebunden 1,515 g in Form von Salzen in der Milch enthalten, davon im Thonzellenfiltrat 0,800 g = 52,8 pCt.; 0,715 g = 47,2 pCt. finden sich nicht im Milchserum.

---

1) Nicht Phosphorsäure der Asche, sondern letztere minus der aus dem Phosphor des Kaseïns entstandenen Phosphorsäure.

2. Würde ein dem Di- und Tricalciumphosphat der letzten Aufstellung entsprechende Menge wasserlösliches Monocalciumphosphat und Calciumcitrat (oder ein anderes neutrales lösliches organisches Kalksalz) in der Milch vorhanden sein, so würde die Acidität der Milch eine viel höhere sein als in Wirklichkeit der Fall ist.

Das Erscheinen von Di- und Tricalciumphosphat in unserer Aufstellung ist also mehr oder minder nur ein anderer Ausdruck für die Thatsache, die sich aus der Gegenüberstellung von Milchasche und Serumasche ergeben hat: nämlich, dafs etwa die Hälfte der in der Milch vorhandenen Phosphorsäure (als solche vorhanden) und etwa die Hälfte des Calciumoxydes (nach Abzug der an dem Kaseïn gebundenen Menge) nicht gelöst im Serum enthalten ist. Dieses Versuchsergebnis kann in der einfachsten und ungezwungensten Weise durch die Annahme gedeutet werden, dafs Di- und Tricalciumphosphat in der Milch suspendiert sind.

E. Duclaux[1]) gelangte in einer 1884 publizierten Arbeit ebenfalls zu dem Schlufs, dafs in der Milch Kalkphosphat suspendiert sei. Er bestimmte den Kalkphosphatgehalt in der Milch und im Serum, welch letzteres er durch Filtrieren der Milch durch ungebrannte Thonröhren (tubes porzellaine) erhielt. Duclaux läfst aber den Phosphor- und Kalkgehalt des Kaseïns, sowie den Umstand, dafs 100 ccm Milch und 100 ccm Serum nicht ohne weiteres vergleichbar sind, unberücksichtigt; derselbe teilt auch nicht die Phosphorsäure und Kalkmengen gesondert mit, sondern führt die Mengen von Calciumphosphat (Phosphate de Chaux) an, welche einerseits in 100 ccm Milch und andererseits in 100 ccm Serum enthalten sind. Er fand in 100 ccm Milch:

in „Suspension“: 0,22—0,21—0,18—0,23—0,22 g Calciumphosphat
in „Lösung“: 0,14—0,14—0,22—0,17—0,17 „ „

Es würde die angegebene Deutungsweise der Verteilung von Phosphorsäure und Kalk auf Gesamtmilch und Serum kaum auf Widerspruch stofsen, wenn nicht schon andere Anschauungen seither Vertretung gefunden hätten, und wenn den Kalkphosphaten nicht schon andere bestimmte Beziehungen zum Käsestoff der Milch zugeschrieben worden wären.

---

1) Deuxième mémoire sur le lait; Extrait des Annales de l'institut national agronomique, Tome VIII, 1883.

Hammarsten[1]) schreibt dem Kaseïn die Fähigkeit zu, Calciumkarbonat und Calciumphosphat in Lösung zu halten, er bezeichnet das Kaseïn als die Calciumphosphat lösende Substanz der Milch. Ob die Lösung durch Zustandekommen einer chemischen Verbindung zwischen Kaseïn und Calciumphosphat herrühre, konnte Hammarsten nicht bestimmt beantworten; er ist jedoch mehr zu der Annahme geneigt, dafs das Calciumphosphat durch das Kaseïn einfach gelöst sei. Hammarsten spricht weiter die Meinung aus, dafs die weifse Farbe der Milch nicht nur von dem Fett, sondern auch von dem in irgend einer Weise gelösten Calciumphosphat herrühre. — Diese Auffassungen Hammarstens über die Beziehungen des Calciumphosphates zum Kaseïn lassen für die Unfiltrierbarkeit eines Teils der Phosphorsäure und des Calciumoxydes der Milch auch eine andere Deutungsweise als die zu, dafs der unfiltrierbare Anteil der genannten Verbindung als unlösliche Kalkverbindung in der Milch suspendiert sei. Ist an und für sich in Wasser unlösliches Di- oder Tricalciumphosphat in irgend einer Weise durch das Kasein gelöst, und ist das Gelöstsein dieser Körper an die Gegenwart des Kaseïns gebunden, so kann, wenn durch die poröse Filterwand das Kaseïn als Lösungsmittel nicht hindurchgeht, auch das Gelöste, das Calciumphosphat die Filterwand nicht passieren; Di- und Tricalciumphosphat kann eben für sich, getrennt von seinem Lösungsmittel Kaseïn, nicht gelöst existieren.

Eine ebenso zulässige und noch bestimmtere Deutungsweise für die Unfiltrierbarkeit eines Teils des Calciumoxydes und der Phosphorsäure der Milch würde die Anschauung Euglings[2]) bieten, nach welcher der Käsestoff der Milch als eine chemische Verbindung von Kaseïn mit Tricalciumphosphat als „Kaseïntricalciumphosphat“ zu betrachten ist. Die Theorie Euglings über die Natur des Kaseïns beruht aber, wie gezeigt werden wird, auf unrichtigen Voraussetzungen.

Während Hammarsten auf Grund seines aufserordentlich umfangreichen Beobachtungsmaterials über diesen Gegenstand, zu einer sehr reserviert gehaltenen Schlufsfolgerung gelangt, erklärt Eugling, dafs man aus der von ihm gemachten Beobachtung, nach welcher

1) Jahresber. f. Tierchemie, 1874, S. 135.

2) Landw. Vers.-Stat. XXXI, S. 391.

der durch Alkohol oder Kochsalz aus der Milch abgeschiedene Käsestoff Calciumoxyd und Phosphorsäure in demselben Verhältnis enthält, wie Tricalciumphosphat „annehmen müsse, dafs das in der ausgeschiedenen Käsemasse enthaltene Calcium als Triphosphat präformiert enthalten sei und dafs man somit die Berechtigung habe, den Käsestoff frischer Milch als Kaseïncalciumphosphat anzusehen“. Die Theorie Euglings leidet an zwei Fehlern: 1. Ist die Schlufsfolgerung eine unrichtige, dafs eine organische Substanz, welche aus einer Lösung durch Fällung als Niederschlag erhalten wird, und präformiertes Tricalciumphosphat enthält, ohne weiteres als die chemische Verbindung der organischen Substanz mit Tricalciumphosphat angesehen werden mufs. 2. Ist die Voraussetzung unrichtig, dafs in den von Eugling analysierten Käsestofffällungen Tricalciumphosphat präformiert enthalten war.

Eugling betrachtet die in der Asche des Käsestoffs gefundene Phosphorsäure als „präformiert“, während doch ein grofser Teil derselben aus dem Phosphor des Kaseïns erst bei der Veraschung entstanden war. Ebensowenig wie es angängig wäre, den Schwefel des Kaseïns in Form präformierter Schwefelsäure anzunehmen, weil man Schwefelsäure in der Asche des Käsestoffes findet und die Kaseïnkalkverbindung als „Kaseïncalciumsulfat“ zu betrachten, ebensowenig kann es gestattet sein, den als Elementarbestandteil des Kaseïns vorhandenen Phosphor als präformiertem Calciumphosphat angehörig zu erklären. Rechnet man aber jenen Anteil der Phosphorsäure der Asche ab, welcher erst durch Veraschung aus dem Phosphor des Kaseïns entstanden ist, so verschwindet das ganz zufällige Verhältnis von Calciumoxyd zu Phosphorsäure, welches zu den irrigen Vorstellungen Anlafs gegeben hat, wie folgende Korrektur der Rechnung Euglings zeigt: Kaseïn durch Kochsalz aus der Milch ausgeschieden enthielt 0,1332 g Calciumoxyd und 0,1123 g Phosphorsäure. Verhältnis von Calciumoxyd zu Phosphorsäure wie 118,66 : 100. Verhältnis im Tricalciumphosphat 118,3 : 100. Die ausgeschiedene Kaseïnmenge kann nicht viel mehr oder weniger als 2,5 — 3 g betragen haben, welche 0,021 resp. 0,025 g Phosphor enthielten und bei der Veraschung 0,0485 resp. 0,058 g Phosphorsäure liefern mufsten; etwas mehr als die Hälfte der in der Asche des Niederschlags gefundenen Phosphorsäure; in dem gefällten Käsestoff konnten also nur 0,054 resp. 0,0638 *g*

präformierte Phosphorsäure enthalten sein; war dieselbe an den im Niederschlag gefundenen Kalk gebunden, so müssen wir, um mit Eugling zu reden, das in der Käsemasse enthaltene Calciumoxyd als Penta- resp. Hexacalciumphosphat „präformiert“ annehmen; denn auf 1 Mol. Phosphorsäure kommen annährend 5 resp. 6 Mol. Calciumoxyd; gefunden auf 100 Phosphorsäure 209 resp. 246, berechnet 197 resp. 236 Calciumoxyd.

Hierzu mufs bemerkt werden, dafs bei der Veraschung von Kaseïn, welches durch Kochsalz-, Alkohol- oder Labfällung oder mittelst Separation durch Thonplatten, aus frischer ungesäuerter Milch erhalten wird, aller Phosphor des Kaseïns als Phosphorsäure in der Asche gefunden wird, da die genannten Niederschläge genug Basen enthalten, um alle präformiert vorhandene und aus Phosphor neu entstehende Phosphorsäure als Biphosphat zu binden. Man erhält daher auch bei der Veraschung der reinsten Kaseïnkalkverbindungen, welche gar keine Phosphorsäure, sondern nur Phosphor als Elementarbestandteile des Kaseïns enthalten, allen Phosphor als Phosphorsäure resp. eine Asche, welche aus Dicalciumphosphat (resp. Pyrophosphat) oder Tricalciumphosphat besteht, und zwar genügt die Kalkmenge der neutralen Kalkkaseïnverbindung, um allen Phosphor des Kaseïns in der Form von 3,762 Dicalciumphosphat und die der basischen Verbindung um allen Phosphor in der Form von 4,35 pCt. Tricalciumphosphat in der Asche erscheinen zu lassen.

Die Gegenüberstellung der in der ganzen Milch und im Milchserum (Thonzellenfiltrat) vorhandenen Mineralstoffe sei hier nochmals angeführt, nebst Angabe des in der Milch Gelösten und Ungelösten in Gramm pro Liter und nach dem prozentischen Verhältnis:

	Ganze Milch g	Serum „Gelöst“ g	pCt.	Differenz zwischen ganzer Milch u. Serum „Ungelöst“ g	pCt.
Chlor	0,98	0,98	100	0	0
Gesamt-Phosphorsäure in der Asche	2,40	—	—	—	—
Phosphorsäure nach Abzug der aus dem Kaseïn entstandenen Menge	1,82	0,96	52,7	0,86	**47,3**
Kaliumoxyd	1,72	1,73	100	—	0
Natriumoxyd	0,51	0,46	90,2	0,05?	9,8
Gesamt-Calciumoxyd	1,98	0,80	40,4	1,18	**59,6**
Magnesiumoxyd	0,20	0,13	65,0	0,07	35,0

Die schon an früherer Stelle hervorgehobene Thatsache, dafs die ganze Menge des Kalis in dem Thonzellenfiltrat gefunden wird, giebt Anlafs hier darauf hinzuweisen, dafs dieser Befund als der einzige direkte und noch von keiner Seite erbrachte Beweis dafür zu gelten habe, dafs der Käsestoff der Milch nicht als die Verbindung eines Eiweifskörpers (oder des Kaseïns) mit Kaliumoxyd zu betrachten sei.[1]) Dasselbe gilt wohl auch hinsichtlich des Natrons; die Differenz zwischen dem Natrongehalt der Milch und dem des Serums fällt innerhalb der Beobachtungsfehler, und die ungelöste Natronmenge reicht bei weitem nicht hin, um mit dem Käsestoff der Milch eine lösliche Verbindung zu bilden; denn in den Versuchen über das Basenbindungsvermögen des Kaseïns wurde gefunden, dafs 100 Teile Kaseïn 1,55 Calciumoxyd entsprechend 1,71 Natriumoxyd oder 2,60 Kaliumoxyd zu binden vermögen, wobei sich die gegen Lackmus neutral reagierende, durch Lab fällbare Verbindung bildet (die basische Verbindung braucht 2,36 Calciumoxyd = 2,61 Natriumoxyd = 3,96 Kaliumoxyd). Bei einem Kaseïngehalt von 3 pCt. würden zur Bildung der neutralen (basenärmeren) Verbindung pro Liter Milch erforderlich 0,513 *g* Natriumoxyd, während als „gelöst" in der Milch 0,050 *g* gefunden wurden.

Zu einem gleichen Resultat führte ein Versuch, in welchem das Serum der Milch von einer porösen Thonplatte aufgesogen wurde und der zurückbleibende unlösliche Teil der Milch, sowie die Milch selbst zur Untersuchung gelangte.

	Es enthielt die Milch pro Liter	Der Plattenrückstand von einem Liter, serumfrei gedacht	
Cl	0,82	—	— pCt.
K_2O	1,88	0,12	6,4 „
Na_2O	0,46	0,02	4,3 „

Die „ungelöste" Menge Kaliumoxyd beträgt pro Liter 0,12 *g*, die des Natriumoxydes 0,02 *g*,

die von 30 *g* Kaseïn pro Liter erforderliche Menge 0,78 *g* Kaliumoxyd oder 0,51 *g* Natriumoxyd.

---

1) Die von Eugling (Landw. Vers.-Stat. 31, S. 395) ohne Zahlenanführung gemachte Angabe: „denn schon eine mit gleichem Volumen Alkohol vermischte Milch zeigt nach einfachem Abpressen nicht mehr Alkalisalze, als *etwa* dem Feuchtigkeitsgehalte derselben auf Serum berechnet beträgt" kann unmöglich als eine „Widerlegung" der gegenteiligen Anschauung hingenommen werden, wie Eugling und auch F. Schaffer (Landw. Jahrb. d. Schweiz 1887) zu vermeinen glauben.

Auch die im unfiltrierbaren Rückstand vorhandene Magnesia reicht bei weitem nicht aus, um die Magnesia als diejenige Base zu erklären, welche mit dem Kaseïn in der Milch als salzartige Verbindung vorhanden ist. Die der basischen Kaseïnkalkverbindung entsprechende basische Magnesiaverbindung würde auf 100 Teile Kaseïn 1,68 und die neutrale 1,10 Teile Magnesia enthalten. Bei einem Kaseïngehalt von 3 pCt. müfsten im Liter Milch bei Anwesenheit der neutralen (magnesiaärmern) Verbindung 0,333 g Magnesiumoxyd sich im unfiltrierbaren Anteil befinden, während die Milch in unserem Fall pro Liter 0,07 g „ungelöste“ und überhaupt nur 0,20 g Gesamtmagnesia enthält.

Es kann also nur das Calciumoxyd, welches in gröfserer Menge sich im unfiltrierbaren Teile findet, als zur Bildung einer neutralen oder sogar basischen Kaseïnkalkverbindung notwendig ist, jene Base sein, welche mit dem Kaseïn sich in salzartiger Verbindung in der Milch befindet.

Weitere Betrachtungen über die gelösten und ungelösten Mengen der Phosphorsäure und des Calciumoxydes sollen an die in folgendem mitgeteilten Ergebnisse von Versuchen geknüpft werden, bei welchen zum gröfsten Teil auch Kaseïn- resp. N-bestimmungen ausgeführt wurden; aus letzteren wurde das Kaseïn nach dessen Stickstoffgehalt (15,65 pCt.) berechnet und von der berechneten Menge 0,4 g pro 100 ccm Milch als den gelösten Eiweifskörpern der Thonzellenfiltrate — Serum — angehörig abgerechnet. In einzelnen Versuchen wurde die Menge an gelösten Calciumoxyd und Phosphorsäure durch Analyse der Thonzellenfiltrate bestimmt.

Als eine Methode, um ohne chemische Veränderung oder Anwendung wasserentziehender Mittel ein Kaseïn- und fettfreies Milchserum zu erhalten, hat, wie schon angeführt, zuerst Zahn[1]) das Filtrieren der Milch durch eine poröse Thonzelle unter Zuhilfenahme der Luftleere angewendet. Die Ausführung solcher Filtrationen geschieht am zweckmäfsigsten in der Weise, wie sie Soxhlet[2]) beschrieben. Die in der Milch eingetauchte Thonzelle — wie solche als poröse Scheidewand in galvanischen Elementen verwen-

1) Pflügers Archiv für Physiol. 1869, S. 598.
2) Journ. f. prakt. Chem. 1872, N. F. S. 6, 39.

det werden — wird mit einer weichen, glatten, durchbohrten Gummiplatte und dickwandigen durchbohrten Glasplatte bedeckt, welche mittelst Kautschukstöpsel und Glasröhre mit der Wasserluftpumpe in Verbindung ist; Glas- und Gummiplatte werden durch den Luftdruck auf den abgeschliffenen Rand der Thonzelle luftdicht aufgepreſst. Die verwendeten Thonzellen (circa 20 cm hoch, 6,7 cm weit, 0,3 cm Wandstärke) wurden vor dem Gebrauch in der Weise gereinigt, daſs zunächst heiſse, verdünnte Kalilauge, dann heiſses destilliertes Wasser, dann heiſse verdünnte Salzsäure und schlieſslich heiſses destilliertes Wasser durch dieselben mittelst Luftdruck hindurch gesogen wurde; letzteres so lange, bis das Waschwasser chlorfrei war. Zu den Versuchen wurde immer frisch gemolkene Milch verwendet und die Filtrationszeit nie über 8 Stunden ausgedehnt, während welcher Zeit sich bei gewöhnlicher Temperatur keine Spur Milchsäure zu bilden vermag.

Die betreffenden Versuche sind mit Z bezeichnet; in anderen wurde das Serum der Milch von porösen Thonplatten aufgesogen und die Menge der ungelösten Phosphorsäure und die des Calciumoxydes in dem Plattenrückstande bestimmt. In beiden Fällen wurde auf Grund von Chlorbestimmungen die gelösten resp. ungelösten Phosphorsäure- und Calciumoxydmengen auf 1 l Milch reduziert. Zu den Aufsaugungsversuchen wurden Thonplatten mit etwas konkaver Oberfläche von 15 cm im Quadrat und 3 cm Dicke benutzt. Dieselben wurden vor ihrer Benutzung in ähnlicher Weise wie die Thonzellen gereinigt und nach der letzten Behandlung mit Salzsäure so lange in oft gewechseltes destilliertes Wasser eingestellt, bis letzteres nach mehrstündigem Stehen keine Chlorreaktion mehr zeigte. Auf jede Platte konnten 100 ccm auf einmal aufgegossen werden. Der nach beendigter Aufsaugung noch feuchte Rückstand — während der Aufsaugung war die Platte mit einer Glasglocke bedeckt — wurde nach der von Jul. Lehmann angegebenen Weise mittelst eines Hartgummispatels abgelöst. Überhaupt wurde bei Ausführung der Plattenversuche nach der von Jul. Lehmann[1]) hiefür ausgebildeten Tecknik verfahren. Die Temperatur in dem Raume, in welchem die Plattenversuche vorgenommen wurden, stieg nicht über 17° C. Nach längstens

1) Ann. d. Chem. 189, S. 358.

12 Stunden waren die Plattenrückstände gut abnehmbar. Der Wassergehalt derselben schwankte zwischen 15—20 pCt.

No.	In der Milch					Löslich = im Serum enthalten				Unlöslich = nicht filtrierbar					Im Ungelösten treffen auf 100 Phosphorsäure (l), Calciumoxyd (p)
	Kaseïn in g	Phosphorsäure		Calciumoxyd		Phosphorsäure		Calciumoxyd		Phosphorsäure		Calciumoxyd		Abzügl. der vom Kaseïn gebundenen Menge	
		in der Asche gefunden	nach Abzug der aus dem Phosphor des Kaseïns entstandenen Menge	Gesamtmenge	nach Abzug der von dem Kaseïn gebundenen Menge	g	in Prozent der Gesamtmenge	g	in Prozent der Gesamtmenge	g	in Prozent der Gesamtmenge	g	in Prozent der Gesamtmenge	g	
a	b	c	d	e	f	g	h	i	k	l	m	n	o	p	
1 Z	26,4	2,14	1,63	1,78	1,37	0,77	47,2	0,72	40,4	0,86	52,7	1,06	59,5	0,665	77,3
2 „	30,0	2,25	1,67	1,86	1,39	0,73	43,7	0,62	33,3	0,94	56,2	1,22	65,5	0,766	80,3
3 „	30,5	2,33	1,75	1,76	1,288	0,85	49,2	0,55	31,2	0,90	50,8	1,21	68,7	0,75	82,0
4 „	31,0	2,05	1,449	1,57	1,09	0,93	64,1	0,71	45,2	0,52	35,8	0,86	54,7	0,38	73,2
5 „	28,5	2,189	1,64	1,77	1,331	0,749	45,6	0,489	27,6	0,891	54,3	1,28	72,3	0,842	94,5
6 P	26,0	2,21	1,707	1,78	1,377	1,01	59,1	0,84	47,1	0,697	40,83	0,94	52,8	0,550	77,0
7 „	25,1	2,53	2,03	1,57	1,18	1,30	64,0	0,61	38,8	0,73	35,9	0,96	61,1	0,626	85,7
8 „	23,0	2,03	1,59	1,65	1,294	0,92	57,9	0,77	46,6	0,67	42,1	0,88	53,3	0,655	97,7
9 „	27,6	2,36	1,825	1,77	1,343	1,04	56,1	0,62	35,1	0,785	43,9	1,15	64,9	0,723	92,1
10 „	26,1	2,22	1,714	1,65	1,246	1,01	59,0	0,51	30,9	0,704	41,0	1,14	69,0	0,736	104,5

Aus vorstehender tabellarischer Zusammenstellung ergiebt sich:

Dafs 36—56 pCt. der in der Milch enthaltenen Phosphorsäure und 53—72 pCt. des in der Milch enthaltenen Calciumoxyds nicht im Serum gelöst sind, sondern jenen Bestandteilen der Milch angehören, welche in letzterer suspendiert oder in einem besonderen kolloiden, nicht filtrationsfähigen Zustande vorhanden sind. Ein Teil des nicht im Serum erscheinenden Calciumoxydes ist unzweifelhaft an das nicht filtrierbare Kaseïn der Milch gebunden. Der Rest des nicht filtrierbaren, aber nicht an Kaseïn gebundenen, Calciumoxydes ist an der gleichfalls sich im unfiltrierbaren Anteil vorfindenden Phosphorsäure gebunden. In diesem in der Milch enthaltenen unfiltrierbaren phosphorsauren Kalk treffen auf 100 Phosphorsäure 73—104 Teile Calciumoxyd, während im Dicalciumphosphat auf 100 Teile Phosphorsäure 78,8 und im Tricalciumphosphat 118,3 Teile Calciumoxyd kommen. Die in der Milch enthaltene, unfiltrierbare Verbindung des Calciumoxyds mit Phosphorsäure ist sonach als Dicalciumphosphat resp. als ein Gemenge von Di- und Tricalciumphosphat zu betrachten.

Wenn die angegebene Menge unfiltrierbaren, phosphorsauren Kalkes als suspendierte unlösliche Verbindung in der Milch enthalten ist, so mufs sich derselbe in allen jenen Kaseïngerinnseln befinden, welche ohne gleichzeitige Lösung des Kalkphosphates entstanden sind; in allen Fällen also, in welchen das Kaseïn nicht durch Säuren zur Gerinnung gebracht wurde: im Labkoagulum, in dem durch Neutralsalze infolge Wasserentziehung „ausgesalzenen“ Käsestoff, in dem nach gleichem Prinzipe durch Alkohol gefällten Kaseïn; und zwar aus ganz demselben Grunde und in derselben Weise, wie das in der Milch suspendierte Fett fast quantitativ von dem Käsestoffgerinnsel eingeschlossen wird. Es kann also die zuerst von Hammarsten beobachtete Thatsache, dafs der „Käse“, d. i. das von Hammarsten so genannte Labkoagulum, bestimmte Mengen Calciumphosphat enthält, dafs andererseits der durch Säurezusatz zur Milch oder durch freiwillige Säuerung letzterer abgeschiedene Käsestoff keine oder nur sehr geringe Mengen des Phosphates enthält, nicht gegen, sondern mufs eher für die Annahme sprechen: dafs Calciumphosphat in der Milch suspendiert sei. Der durch Säurezusatz abgeschiedene Käsestoff kann deshalb keine oder nur eine sehr geringe Menge Kalkphosphat enthalten, weil das suspen-

dierte Calciumphosphat vor der Gerinnung gelöst wird; an und für sich hat das durch Säure gefällte Kaseïn natürlich nicht die Fähigkeit verloren, einen Niederschlag einzuschliefsen, was daraus zu entnehmen ist, dafs das Fett der ganzen Menge nach, auch von durch Säure gefälltem Kaseïn eingeschlossen wird.

Wenn das unfiltrierbare Calciumphosphat als suspendierter Körper in der Milch vorhanden ist, so mufs derselbe durch Kohlensäure zu lösen sein, ohne dafs durch diesen denkbar mildesten Eingriff eine die sonstigen Verhältnisse der Milch tangierende Wirkung ausgeübt würde. Ein solcher die Lösung der suspendierten Phosphate beabsichtigender Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt.

Da die Filtration einer Milch, in welche vor und während der Operation Kohlensäure eingeleitet wurde, ein von Calciumkarbonat getrübtes Serum lieferte, welches sich aus dem Bikarbonat in der Luftleere der Thonzelle gebildet hatte, so wurde hier die Methode der Aufsaugung des Milchserums durch Thonplatten in einem Kohlensäurestrom vorgezogen. Zu diesem Behufe wurde in frisch gemolkene, abgekühlte Milch Kohlensäure geleitet; 100 ccm so mit Kohlensäure behandelter Milch wurden auf eine der erwähnten Thonplatten gebracht, diese auf einen Luftpumpenteller gestellt, mit einer Glasglocke überdeckt und durch letztere ein kontinuierlicher Strom gewaschener Kohlensäure geleitet. Das Gaszuführungsrohr mündete am Boden des Luftpumpentellers, das passend gebogene Ableitungsrohr an der höchsten Spitze der Glasglocke. Im übrigen wurde wie früher verfahren und gerechnet (auf gleichen Chlorgehalt bezogen u. s. w.).

1 l Milch enthielt an unfiltrierbarer Phosphorsäure und an unfiltrierbarem Calciumoxyd:

(Siehe Tabelle auf S. 382.)

Der beschriebene Versuch zeigt, dafs durch Einleiten von Kohlensäure in frische Milch 44—72 pCt. der unfiltrierbaren Phosphorsäure und 21—67 pCt. des unfiltrierbaren, nicht an Kaseïn gebundenen Calciumoxyds der Milch in die filtrierbare Form übergeführt werden, oder dafs die entsprechenden Mengen unlöslichen Calciumphosphates durch die Kohlensäure gelöst werden.

Ebenso wie die Kohlensäure wirkt selbstredend auch eine andere Säure, welche Calciumphosphat zu lösen vermag, z. B. Essig-

Nr.	Kaseïn	Ohne Kohlensäure-Behandlung				Mit Kohlensäure-Behandlung							
		Phosphorsäure		Calciumoxyd		Phosphorsäure				Calciumoxyd			
		Im ganzen in der Asche	Nach Abzug der aus dem Phosphor des Kaseïns entstandenen Menge	Im ganzen in der Asche	Nach Abzug der am Kaseïn gebundenen Menge	In der Asche	Nach Abzug der aus dem Phosphor des Kaseïns entstandenen Menge	Durch Kohlensäure gelöst: g	Durch Kohlensäure gelöst: in Prozent der in der Milch enthaltenen „präformierten“ Phosphorsäure	In der Asche	Nach Abzug der am Kaseïn gebundenen Menge	Durch Kohlensäure gelöst: g	Durch Kohlensäure gelöst: in Prozent der in der Milch nicht an Kaseïn gebundenen Menge
a	b	c	d	e	f	g	h	i	k	l	m	n	o
6	26,0	1,20	0,697	0,94	0,550	0,71	0,209	0,488	70,0	0,68	0,277	0,273	47,2
7	25,1	1,23	0,730	0,96	0,626	0,91	0,424	0,320	43,8	0,83	0,496	0,130	20,7
10	26,1	1,21	0,704	1,14	0,736	0,70	0,194	0,510	72,0	0,65	0,246	0,490	66,5

säure, wie der folgende Versuch zeigt, der gleichzeitig angiebt, dafs die Menge der gelösten Kalkphosphate von der Menge der zugesetzten Säure abhängt; die zur Milch hinzugesetzten Essigsäuremengen sind nicht so grofs, dafs durch dieselben etwa Kaseïn gefällt wird. 100 ccm Milch brauchen zur Gerinnung in der Kälte 30—34 ccm 1/4 Normal-Essigsäure. Die angewandten Mengen Essigsäure genügen aber, um die Milch beim Kochen zur Gerinnung zu bringen.

	Im Plattenrückstande		Gelöst durch Essigsäure	
	CaO	P_2O_5	CaO	P_2O_5
100 ccm Milch + 15 ccm Wasser . . .	0,139	0,137	—	—
100 „ „ + 10 „ 1/4 Norm.-Essigs.	0,097	0,101	0,042	0,037
100 „ „ + 15 „ „	0,065	0,069	0,074	0,068

Es ist gar kein Grund vorhanden, die Thatsache,

dafs etwa die Hälfte der in der Milch enthaltenen Phosphorsäure und des Calciumoxyds nicht im Serum gelöst resp. nicht durch eine poröse Thonwand zu filtrieren sind;

dafs die unfiltrierbaren Phosphorsäure- und Kalkmengen in der Milch sich in dem Verhältnisse finden, wie in einem unlöslichen Calciumphosphat (Dicalciumphosphat resp. ein Gemenge von Di- und Tricalciumphosphat);

dafs durch Einleiten von Kohlensäure in frische Milch, resp. Versetzen derselben mit einer zur Fällung des Kaseïns weit unzureichender Menge Essigsäure, ein grofser Teil unfiltrierbarer Phosphorsäure und unfiltrierbaren Kalkes in filtrierbaren Zustand übergehen und nun im Serum gelöst auftreten;

dafs durch Einleiten von Kohlensäure in frische Milch annähernd prozentisch gleiche Mengen von Phosphorsäure und Calciumoxyd filtrierbar gemacht werden,

anders zu deuten, als

dafs die im Serum nicht gelöste Phosphorsäure und der nicht gelöste Kalk in der Milch in Form unlöslicher Kalkphosphate — der Hauptmenge nach als Dicalciumphosphat, zum Teil auch als Tricalciumphosphat — suspendiert sind.

Diese Anschauung, welche in der ungezwungensten und befriedigendsten Weise eine Reihe von Erscheinungen erklärt, würde, wie schon bemerkt wurde, kaum auf Widerspruch stofsen, wenn

nicht, zuerst von Hammarsten, dem phosphorsauren Kalk der Milch besondere Beziehungen zum Käsestoff und zu den Gerinnungserscheinungen der Milch zugeschrieben worden wäre, und wenn die Anschauungen Hammarstens nicht seitens anderer durch mehr oder minder unzutreffende Angaben eine Stütze erhalten hätten.

Ich lasse hier kurz im Auszuge einige von Hammarsten veröffentlichte Sätze folgen, aus welchen die Stellung des Genannten zu der in Rede stehenden Frage zu entnehmen sein wird.

1. Unter „Kaseïn" versteht Hammarsten[1]) nur das gewöhnliche Kaseïn der Autoren, während er mit „Käse" nur das mit Lab niedergeschlagene Kaseïn bezeichnet. (S. 138.)

2. Der „Käse" aus frischer Milch enthält als hauptsächlichsten Mineralbestandteil eine ziemlich konstante Menge Calciumphosphat; in 100 Teilen fettfreien trockenen Käses 4,25—4,74 pCt. CaO und 3,46—4,00 pCt. P_2O_5. Der aus einer künstlichen Kaseïnlösung durch Aussalzen des Kaseïns abgeschiedene Käse geht in der Übereinstimmung mit dem Käse frischer Milch, sogar soweit, dafs er die gleiche Menge Kalkphosphat wie dieser enthält. (S. 139.)

3. Für das Zustandekommen der Gerinnung mit Lab sind die löslichen Kalksalze der Milch notwendig. (S. 143.)

4. Verschiedene aus künstlichen Kaseïnlösungen mittelst Lab gefällte Käse verhielten sich etwas verschieden. Die Verschiedenheiten beruhten in der verschiedenen Menge und Beschaffenheit der Mineralbestandteile. Vor allem zeigte sich, dafs die *Menge der vorhandenen Phosphorsäure von der gröfsten Bedeutung ist,* und man kann also den Satz aussprechen, *dafs ohne die Anwesenheit einer genügenden Menge von Kalk und Phosphorsäure keine normale* (d. i. mit dem aus der Milch dargestellten ganz identischer) Käse erhalten werden kann. (S. 145.)

5. Nachdem die Bedeutung des Calciumphosphates für die Käsebildung gefunden worden war . . . (S. 145.)

6. Wird durch Säuren wiederholt gefälltes Kaseïn in Kalkwasser gelöst, die Lösung mit Phosphorsäure neutralisiert, so erhält man eine milchigweifse Flüssigkeit, die sich ganz wie Milch verhält, beim Kochen nicht, aber leicht durch Lab gerinnt. Der durch

---

1) Jahresber. f. Tierchem. 1874. Referat des Verfassers selbst über die im Schwedischen erschienene Originalarbeit.

Lab aus dieser Lösung abgeschiedene „Käse“ enthielt in einem Falle ebensoviel Phosphorsäure und Kalk, wie aus frischer Milch abgeschiedener Käse, in den meisten Fällen ist er jedoch ärmer an Calciumphosphat. In der milchigweifsen Flüssigkeit ist das Calciumphosphat durch das Kaseïn in Lösung gehalten. (S. 146.)

7. Die chemische Einwirkung des Labs auf das Kaseïn macht sich auch geltend, selbst in dem Falle, dafs bei Abwesenheit der *nötigen Calciumphosphatmenge* die Gerinnung ausbleibt. (S. 147.)

8. Das Kaseïn selbst ist die Calciumphosphat lösende Substanz der Milch; ob dies von einer chemischen Verbindung zwischen Kaseïn und Calciumphosphat herrühre, konnte nicht ermittelt werden. Der Umstand, dafs durch Dialyse oder Aussalzen nie ein kalkfreies Kaseïn erhalten werden konnte, könnte für eine solche Verbindung sprechen, aber andererseits spricht der nicht konstante Kalkgehalt des durch Dialyse gereinigten Kaseïns, sowie der Umstand, dafs immer eine Menge von Kalk in das Diffusat übertritt, für ein einfaches *Gelöstsein des Calciumphosphates durch das Kaseïn*. (S. 149.)

9. Die Lösungen von *Kaseïncalciumphosphat* [1]) gerinnen nicht beim Sieden, bilden eine Haut und gerinnen noch rascher, als die Milch. (S. 11.)

10. Der Ausdruck „Kaseïncalciumphosphat“ wird (wie Hammarsten in der Anmerkung angiebt) nur der Kürze halber gebraucht, ohne dafs damit über die Art, in welcher das Kaseïn und das Calciumphosphat einander lösen, etwas gesagt werden soll. (S. 11.)

11. Wie das gewöhnliche, hat auch das ganz säurefreie Kaseïn die Fähigkeit, reichliche Mengen von Calciumphosphat zu lösen. (S. 35.)

12. Für die Gerinnung einer Kaseïnlösung mit Lab ist — abgesehen von dem Fermente, dem Kaseïn und dem Lösungsmittel für das letztere — die Anwesenheit einer genügenden Menge von *Calciumphosphat* oder einem *anderen Kalksalze* notwendig. (S. 45.)

13. Durch Dialyse wird Milch Lab gegenüber *gerinnungsunfähig* gemacht; Auflösung von Kalk in der dialysierten Milch

1) Festschrift, Upsala.

und Neutralisation mit Phosphorsäure, ruft wieder Gerinnungsfähigkeit hervor. (S. 49).

14. Die Gerinnung vermittelnde Wirkung der Kalksalze betrachtet Hammarsten als festgestellte Thatsache. Der Grund, warum Alex. Schmidt nicht die Kalksalze *(Erdphosphate)* als die gerinnungsvermittelnden Stoffe betrachten konnte, war die Beobachtung... (S. 52.)

15. Wenn man Kaseïn in Kalkwasser löst und mit sehr verdünnter Phosphorsäure neutralisiert, wird man nämlich sogleich finden, dafs nicht nur die Anwesenheit von *Erdphosphaten* überhaupt, sondern vielmehr die Anwesenheit von einer nicht zu kleinen Menge dieser Salze, ein für die Gerinnung *notwendiges Bedingnis* ist. (S. 57.)

16. Für die Gerinnung des Kaseïns mit Lab ist also, abgesehen von dem Kaseïn und dem Ferment, die Anwesenheit von einer genügenden Menge *Calciumphosphat* ein *notwendiges* Bedingnis, wobei doch nicht zu übersehen ist, dafs die Phosphorsäure durch *andere* Säuren, wie *Schwefelsäure*, Kohlensäure und der Kalk durch *andere alkalische Erden*, wie *Baryt*, *Strontian* und *Magnesia* ersetzt werden kann. (S. 60.)

17. Man kann nämlich zeigen einerseits, dafs die durch Lab vermittelte chemische Umsetzung des Kaseïns auch bei vollständiger Abwesenheit von Kalksalzen und ohne sichtbare Veränderung der Flüssigkeit von statten gehen kann, und andererseits, dafs die Ausscheidung des fermentativen Umwandlungsproduktes, also die Gerinnung der Flüssigkeit durch die Unfähigkeit des Käses, das *Calciumphosphat* zu lösen resp. von dem letzteren in *Lösung gehalten* zu werden, bedingt ist. (S. 61.)

18. Eine Lösung von Kaseïn in Natriumphosphat mit Lab in der Wärme digeriert, zeigt keine Veränderung; es hat aber doch eine fermentative Umänderung stattgefunden; die Gerinnung erfolgt, wenn Chlorcalcium zugesetzt wird; das Auftreten dieser Gerinnung rührt daher, dafs das in Natriumphosphat lösliche, in *Calciumphosphat* dagegen unlösliche oder wenigstens schwer lösliche Produkt der fermentativen Umwandlung des Kaseïns (der Käse) durch Zusatz von Chlorcalcium seines Lösungsmittels beraubt wurde. Die Rolle der *Erdphosphate* ist also hauptsächlich die, das Auftreten eines Gerinnsels zu ermöglichen. (S. 62.)

19. Der Käse unterscheidet sich von dem Kaseïn nicht nur durch die Unfähigkeit, gröfsere Mengen von Calciumphosphat in Lösung zu halten, resp. von denselben gelöst zu werden, sondern auch durch eine im allgemeinen geringere Löslichkeit. (S. 62.)

Wie aus diesen zum Teil wortgetreu mitgeteilten Citaten ersichtlich, ist es kaum möglich zu ermitteln, welche Anschauungen Hammarsten eigentlich über das Verhältnis des Kalkphosphates zum Kaseïn und den Prozefs der Gerinnung des Kaseïns durch Lab hat. Man vergleiche hier insbesondere die Citate: 3, 4, 7, 8, 12, 15, 16, 17, 18.

Der gröfste Widerspruch findet sich im Citat 16, in welchem Hammarsten im ersten Absatz die Anwesenheit der Erdphosphate als notwendiges Bedingnis für die Gerinnung des Kaseïns durch Lab hinstellt, während er im zweiten angiebt, dafs Schwefelsäure und Kohlensäure die Phosphorsäure — und Baryt, Strontian und Magnesia den Kalk vertreten könne. Im Citat 17 und 18 beruht aber wieder das Zustandekommen der Gerinnung des Kaseïns durch Lab darauf, dafs das durch den Fermentationsprozefs veränderte Kaseïn der Käse sich deshalb als unlöslicher Körper ausscheidet, weil derselben nicht mehr die Fähigkeit des unveränderten Kaseïns besitzt, Calciumphosphat zu lösen, resp. von letzterem nicht mehr gelöst sein kann. Tritt, wie Citat 16 sagt, die Labgerinnung auch ein, wenn die Phosphorsäure durch Schwefelsäure und der Kalk durch Magnesia ersetzt ist, so pafst die für die Mitwirkung des phosphorsauren Kalkes gegebene Erklärung doch absolut nicht auf die in Wasser lösliche schwefelsaure Magnesia.

Hammarstens Vorstellung von dem Gelöstwerden eines in Wasser an und für sich unlöslichen Calciumphosphates durch Kaseïn gründet sich auf folgendes: Löst[1] man durch Säuren wiederholt nach Hammarstens Methode gereinigtes Kaseïn in wenig Kalkwasser, so läfst sich die alkalisch reagierende Kalk-Kaseïnlösung durch sehr verdünnte Phosphorsäure neutralisieren, ohne dafs ein bleibender Niederschlag entsteht. Nach beendeter Neutralisation erhält man eine milchigweifse Flüssigkeit, welche in Körperwärme ganz das Aussehen der abgerahmten Milch annimmt. Diese Kaseïnlösung verhält sich ganz wie Milch; sie gerinnt nicht beim Kochen,

1) Jahresber. f. Thierchem. 1874, S. 146.

aber mit Lab. Bei richtig ausgeführter Neutralisation geht die Lösung durch ein einfaches Filter ebenso leicht wie die Milch; widrigenfalls, wenn ein feiner selbst schwer sichtbarer Niederschlag darin suspendiert ist, wird das Filter bald verstopft, das Filtrat wird immer ärmer an Kaseïn und Calciumphosphat, und wegen der Verdünnung gerinnt es zuletzt nicht mehr durch Lab. Der aus solcher künstlichen Milch abgeschiedene Käse enthielt in einem Falle ebensoviel Phosphorsäure und Kalk, als ein aus Milch hergestellter Käse, meist jedoch weniger. (S. 146.) Wie aus dieser Darstellungsmethode ersichtlich ist, hat also das Kaseïn die Eigenschaft das Calciumphosphat in Lösung zu halten. (S. 147.) Dem ist folgendes entgegen zu setzen: Benutzt man unter sonst gleichen Verhältnissen zur Neutralisation oben erwähnter Kalkkaseïnlösungen anstatt Phosphorsäure Salzsäure, so erhält man ebenso eine milchigweifse Flüssigkeit, wie die erwähnte mit Phosphorsäure neutralisierte Lösung. Das milchigweifse Aussehen einer mit Phosphorsäure neutralisierten Kaseïnkalklösung, kann also nicht, wie Hammarsten meint, von dem in irgend einer Weise gelösten Calciumphosphat herrühren. Eine mit Salzsäure neutralisierte milchige Kaseïnkalklösung geht ebenso unverändert durch ein einfaches Filter, wie eine mit Phosphorsäure neutralisierte Lösung oder wie Magermilch. Milchige Trübung der mit Phosphorsäure neutralisierten Kaseïnkalklösung und Unverändertbleiben derselben nach dem Filtrieren steht also in keinem Zusammenhange mit einem allenfallsigen Gehalt der Flüssigkeit an phosphorsaurem Kalk resp. mit der Lösung des letzteren durch das Kaseïn. Dafs eine geringe Menge eines in einer schleimigen Flüssigkeit erzeugten gelatinösen Niederschlags von phosphorsaurem Kalk durch ein Papierfilter geht, beweist andererseits nichts gegen sein Ungelöstsein. An ähnlichen Vorkommnissen, dafs in schleimigen Flüssigkeiten suspendierte Stoffe hartnäckig der Filtration widerstehen, besteht kein Mangel. Man erhält erst dann solche Flüssigkeiten klar, wenn sich das Filter „verstopft“ hat und die Filtration nunmehr sehr langsam erfolgt. Eine Verstopfung tritt aber nur dann ein, wenn eine genügende Menge suspendierter Körper in der Flüssigkeit vorhanden ist; bei einem geringen Gehalt der Flüssigkeit indessen oder bei besonderer Kleinheit der suspendierten Partikel tritt die Filterverstopfung nicht ein, und die Flüssigkeit filtriert dauernd trüb. In solchem Falle hilft man sich bekanntlich häufig

durch Suspension von Stoffen, welche die Filterporen leicht verstopfen (Thonerdehydrat, flockige Niederschläge u. s. w.).

Dafs aus mit Phosphorsäure neutralisierter Kaseïnkalklösung mittelst Lab abgeschiedener Käse Calciumphosphat enthält, spricht eher für, als gegen das Ungelöstsein des letzteren in der neutralisierten Kaseïnkalklösung; diese Thatsache steht in keinem Zusammenhang mit dem Gelöststein des Kaseïns vor der Fällung und in keinem anderen Zusammenhang mit dem Unlöslichwerden des durch den fermentativen Prozefs veränderten Kaseïns nach dem Laben, als jenem, welcher zwischen Gerinnung durch Lab in Anwesenheit von Kalksalzen überhaupt besteht, da ja das lösliche Chlorcalcium bei diesem Prozefs dieselbe Rolle, wie das unlösliche Calciumphosphat, spielt. Das Kaseïn ist allerdings auch ein wirkliches Lösungsmittel für unlösliches Calciumphosphat, aber nur insoweit, als dasselbe mit den Eigenschaften einer Säure auftritt. Ebenso wie dasselbe mit freien Basen neutrale Verbindungen eingeht, Kohlensäure aus Karbonaten austreibt, löst es auch Di- und Tricalciumphosphat, wie jede andere Säure; es wird hierbei in der Hauptsache eine lösliche Kaseïnkalkverbindung und Monocalciumphosphat gebildet; letzteres geht aus der sauren Reaktion der nun Calciumphosphat gelöst enthaltenden Flüssigkeit hervor. Würde das Kaseïn ein von der Säurewirkung unabhängiges spezifisches Lösungsvermögen für Calciumphosphat besitzen, so müfste dies auch zur Geltung kommen und nachzuweisen sein, wenn das Kaseïn als neutrale Verbindung auf gefällten phosphorsauren Kalk zur Einwirkung gelangt. 3 g reines Kaseïn wurden mit verdünnter Natronlauge zu einer gegen Lackmus möglichst vollkommen neutralen Flüssigkeit gelöst und mit dieser Lösung ein 1 g Trockensubstanz enthaltendes Gemenge feuchten gallertartigen Di- und Tricalciumphosphates in einer Reibschale verrieben und nach etwa $^1/_2$ stündigem Stehen das Gemisch filtriert. Im Filtrat waren enthalten 2,2 pCt. Kaseïn und in der Asche nur unwägbare Spuren von Kalk. Eine mit Natronlauge neutralisierte Kaseïnlösung — welche also eine Säurewirkung nicht mehr ausüben, aber doch noch freie Basen unter Bildung einer basischen Verbindung aufnehmen konnte — hatte also absolut kein Lösungsvermögen für unlösliches gallertartiges, in der Kälte gefälltes Calciumphosphat.

Bei dem Mangel eines sonstigen Beweises wird die Angabe Hammarstens über das Lösungsvermögen des Kaseïns für Calciumphosphat den hier gemachten Versuchen und Ausführungen gegenüber wohl nicht länger ausreichend sein, die Anschauung aufrecht zu erhalten, dafs das in der Milch enthaltene durch poröse Thonwände nicht filtrierbare Calciumphosphat in irgend einer eigentümlichen Weise gelöst sei. Die Vorstellung, dafs Calciumphosphat in der Milch suspendiert sei, erklärt auch in viel ungezwungener Weise den Gehalt des durch Lab ausgeschiedenen Käses (Hammarsten), das durch Kochsalz oder Alkohol gefällten Kaseïns (Eugling) an unlöslichem Calciumphosphat, als bisher geschehen. Diese Vorstellung weist auch dem in der Milch enthaltenen Calciumphosphat eine minder ausgesprochene Beziehung zu dem Gerinnungsprozefs des Kaseïns durch Lab zu, als jene, welche demselben wenig berechtigterweise bisher zugeschrieben wurde.

In letzterer Beziehung hat namentlich Eugling [1]), wie schon erwähnt, sich sehr bestimmt ausgesprochen; er betrachtet es als völlig feststehend, dafs der Käsestoff der Milch „Kaseïntricalciumphosphat" sei.

Die bemerkenswertesten Sätze aus der Publikation Euglings führe ich hier gekürzt oder wortgetreu in den folgenden Citaten an:

1. Bei diesen Untersuchungen stiefs mir ein *neuer Gesichtspunkt* auf, welcher die Richtung zu nachstehenden Arbeiten gab. Versetzt man frisch gemolkene Milch mit Ammoniumoxalat, so tritt in derselben keine Umsetzung der Calciumsalze zu Calciumoxalat ein; weder mikroskopisch noch chemisch ist der Vollzug der Kalkreaktion nachweisbar. 100 *ccm* Milch mit Ammoniumoxalat versetzt, liefern durch doppeltes Filter filtriert nur wenige Milligramm Calciumoxalat, während etwa das Hundertfache durchschnittlich 0,3 *g* aus der Milch fällbar gewesen sein sollten. (S. 392.)

2. Sind Spuren von Säuren in der Milch gebildet oder derselben zugesetzt, so entstehen gegen Ammoniumoxalat reaktive Calciumverbindungen. (S. 393.)

---

1) Eugling (Landw. Vers.-Stat. XXXI, S. 391—405) fafst die Anschauungen Hammarstens in dem Satz zusammen (S. 397): „dafs der Käsestoff eine Verbindung mit Calciumphosphat ist, erkannte Hammarsten . . . ." Es dürfte schwer fallen, diesen in so bestimmter Weise formulierten Satz in den Schriften Hammarstens zu finden.

3. Frische normale Kuhmilch enthält demnach das Calcium in einer festen organischen Verbindung, welche erst zerstört werden mufs, um es in derselben mit oxalsaurem Ammoniak nachzuweisen. (S. 393.)

4. Bei der Mischung von gleichen Volumen Milch und Alkohol bleiben im Mittel nur 11 pCt. der Gesamtkalksalze im Serum, und diese sind in organischer Verbindung, welche nicht gegen Ammoniumoxalat reagiert. (S. 394.)

5. Die Calciumverbindungen der Milch, welche entschieden Albuminatverbindungen sind, zerfallen schon mit schwachen Säuren, Essig-, Milch-, Weinsäure, aber nicht mit Salicyl-, Benzoe- und Bernsteinsäure. Auf Zusatz ersterer Säuren tritt im mikroskopischen Präparat die Calciumoxalatbildung sofort ein, auch wenn die Quantität der Säure den Käsestoff noch nicht koaguliert hat. (S. 395.)

6. Das Kaseïntricalciumphosphat besitzt die Eigenschaft nicht, gegen Ammoniumoxalat zu reagieren, es ist aber leicht zerfällbar. Schon beim Kochen im eigenen Serum wirkt das Milchserum und führt teilweise Umsetzungen herbei. Es wandert nämlich beim Kochen der Milch ein Teil der Phosphorsäure der gelösten Alkaliphosphate aus dem Serum an die Basis der Käsestoffverbindung, und notgedrungen mufs sich jetzt eine Quantität Alkalialbuminat aus dem Käsestoff bilden. Gekochte Milch reagiert demnach nicht mehr amphoter, sondern schwach alkalisch. (S. 399.)

7. Der Käsestoff findet sich bereits in der Milch in Verbindung mit Triphosphat und diese Verbindung vollzieht sich nicht erst unter dem Einflufs des Labfermentes. (S. 399.)

8. Während weder Kochsalzserum noch Alkoholserum Kalk enthalten, der mit Ammoniumoxalat nachweisbar ist, tritt auf Zusatz dieser Reagens sofort Ausscheidung von oxalsaurem Kalk im Labserum ein, ein Beweis, dafs die Labwirkung die bestandene organische Kalkverbindung zerlegte und eine gelöste entstanden ist, welche sich mit dem Reagens umsetzt. (S. 400.)

9. Durch Labfermentwirkung wird die in der Milch enthaltene Kaseïnverbindung zerlegt, es wird eine lösliche gegen Ammoniumoxalat reaktive Calciumphosphatverbindung, welche im Serum verbleibt, gebildet und eine unlösliche mit dem Namen Käse belegte ausgeschieden. — —

Eine Wiederholung der von Eugling ausgeführten Versuche, welche sich jedoch nicht nur auf qualitative Reaktion beschränkte, führte zu Resultaten, die zumeist das Gegenteil von dem ergaben, was Eugling gefunden hatte.

200 ccm frische Milch von der Acidität 3,5 wurden mit 40 ccm einer kalt gesättigten Lösung von oxalsaurem Ammoniak — enthaltend 4 g in 100 ccm — versetzt. Dieses Quantum oxalsaures Ammon (1,6 g) würde genügen, um 0,7 g Calciumoxyd in oxalsauren Kalk zu verwandeln, während in den 200 ccm angewandeter Milch 0,294 g Calciumoxyd enthalten waren. Es wurde also mehr, als die doppelte Menge der theoretisch erforderlichen, angewendet. Ich führe die Menge des angewendeten Oxalats speziell an, um anderen die Kontrolle meiner Versuche zu ermöglichen, und um daran zu erinnern, dafs die Lösung von oxalsaurem Ammon relativ arm an Substanz ist; die Anwendung des angegebenen mäfsigen Überschusses des Fällungsmittels wird wohl als eine berechtigte Mafsregel zu betrachten sein. Die Flüssigkeit wurde nach etwa $^1/_2$stündigem Stehen auf mehrere kleinere doppelte Filter verteilt und in 100 ccm des oxalisierenden Filtrates, welches nach etwa 2 Stunden gewonnen war, nach der Veraschung der Kalkgehalt bestimmt. Von 0,147 g Kalk in 100 ccm Milch fanden sich im entsprechenden Volum des Filtrats (120 ccm) 0,022 g Calciumoxyd. Von 0,212 g Phosphorsäure der Milchasche von 100 ccm Milch fanden sich im Filtrat 0,194 g. Während also von der Phosphorsäure der Milch (inkl. der aus dem Phosphor des Kaseïns entstandenen) fast die ganze Menge im Filtrat sich fand, erschienen nur ca. 15 pCt. des Gesamtkalkes im Filtrat. 85 pCt. des Kalkes müssen also als oxalsaurer Kalk gefällt worden sein. Da in der Milch nur 28—47 pCt. (Tabelle S. 76) vom Gesamtkalk im Serum gelöst sind, 53—72 pCt. teils an Kaseïn gebunden, teils als Kalkphosphat in der Milch suspendiert sind, so mufs nicht nur der im Serum gelöst enthaltene, sondern auch der an Kaseïn gebundene und als Phosphat suspendierte Kalk der Hauptmenge nach in oxalsauren Kalk umgewandelt worden sein. Die im Filtrate auftretenden ca. 90 pCt. der (Asche-) Phosphorsäure sind ein weiterer Beweis für das Stattfinden des letztgenannten Vorgangs. Die auf Zusatz des Ammoniumoxalates in der Milch erfolgende, auffallende Veränderung in der Farbe und Durchsichtigkeit zeigt sofort, dafs

die eingetretenen Umsetzungen sich auch auf das Kaseïn erstreckten. Es hat sich unzweifelhaft aus der Kaseïnkalkverbindung die entsprechende Kaseïnammoniumverbindung gebildet. Dafs nicht aller Kalk aus dem Filtrat verschwunden war, beweist nicht, dafs nicht aller Kalk in Oxalat übergeführt wurde, denn es ist bekannt, dafs in der Kälte gefällter oxalsaurer Kalk, zumal nach kurzem Stehen, durch Filtrieren nur aufserordentlich schwer von der Flüssigkeit zu trennen ist.

Die folgenden Versuche bieten den Schlüssel zu den auffälligen Versuchsergebnissen, welche Eugling erhalten hat:

I. 100 ccm Thonzellenfiltrat verascht ergaben 0,055 g CaO. 100 ccm Thonzellenfiltrat direkt ohne Ansäuren mittelst Ammoniumoxalat gefällt:

in der Kälte gefällt: 0,0540 g CaO
kochend heifs „ : 0,0563 „ „

II. 100 ccm Thonzellenfiltrat verascht: 0,092 g CaO, 100 ccm Thonzellenfiltrat mit oxalsaurem Ammon direkt ohne Ansäuern heifs gefällt: 0,098 g CaO; gewogenen Tiegelinhalt in Salzsäure gelöst, schwach essigsauer gemacht und nochmals heifs mit oxalsaurem Ammon gefällt: 0,090 g CaO.

200 ccm Thonzellenfiltrat, enthaltend in der Asche 0,080 g Calciumoxyd in 100 ccm, wurden mit 200 ccm 95 pCt. Alkohol gemischt; es entstand sofort ein Niederschlag, welcher abfiltriert wurde. Der Niederschlag enthielt 0,050 g CaO und 0,042 g P_2O_5, er bestand also aus Tricalciumphosphat; von dem im Thonzellenfiltrate enthaltenen Calciumoxyd wurden sonach 31 pCt. durch Mischen derselben mit 1 Volum 95 pCt. Alkohol ausgefällt. Das gleiche wird der Fall sein, wenn man Milch mit 1 Volum 95 pCt. vermischt; es wird ebenfalls annährend $^1/_3$ der im Milchserum befindlichen Kalksalze gefällt, was nichts Auffälliges an sich hat.

200 ccm vom ausgeschiedenen Kalk und der Phosphorsäure befreiten Serums wurden mit 5 ccm oxalsaurer Ammonlösung versetzt; es trat starke Opalescenz auf *ohne sichtbaren* Niederschlag. Nach 1stündigem Stehen wurde die Flüssigkeit, die sich mittlerweile in ihrem Aussehen nicht verändert hatte, filtriert, das Filtrat wurde so lange wieder aufs Filter gebracht, bis dasselbe ziemlich klar vom Filter ablief. Der Filterrückstand ergab nach dem

Veraschen	CaO 0.025
durch Alkohol früher ausgefällt . .	„ 0,050
	CaO 0,075

In der entsprechenden Menge — 100 ccm — Thonzellenfiltrat waren vorhanden 0,080 g.

Eine Probe des filtrierten alkoholischen Thonzellenfiltrates mit einer entsprechenden Menge oxalsauren Ammons versetzt, welche noch nach 2stündigem Stehen keine wesentliche Änderung in der Opalescenz gezeigt hatte, schied über Nacht einen sehr voluminösen Niederschlag von oxalsaurem Kalk aus, welcher unter dem Mikroskop betrachtet sich als völlig amorph erwies. Zur weiteren Feststellung der Wirkung des Alkohols bei der Kalkoxalatfällung wurden 100 ccm einer wässerigen Chlorcalciumlösung, welche 0,043 g CaO enthielt, mit 100 ccm 95 pCt. Alkohol und dann mit 5 ccm der Lösung von oxalsaurem Ammon versetzt. Es trat wie bei dem Milchserum eine Opalescenz, später Bildung eines flockigen Niederschlags ein, jedoch schneller als bei dem alkoholischen Thonzellenserum. Nach 1stündigem Stehen wurde unter öfterem Zurückgiefsen des Filtrats auf das Filter filtriert. Der Filterrückstand ergab 0,039 g CaO = 90 pCt. der vorhandenen Menge. Der in einer Probe der gleichen Flüssigkeit ausgeschiedene oxalsaure Kalk, unter dem Mikroskop betrachtet, zeigte eine durchaus amorphe Beschaffenheit.

Aus diesen mit Thonzellenfiltraten und reinen Chlorcalciumlösungen ausgeführten Versuchen ergiebt sich:

1. dafs aus dem Thonzellenfiltrat, das ist dem Serum der Milch, sich aller Kalk durch oxalsaures Ammon gerade so wie aus einer wässerigen Lösung eines Kalksalzes quantitativ ausfällen läfst, ohne dafs irgend eine ungewöhnliche Erscheinung bei der Bildung des Niederschlags auftritt;

2. dafs ein Volum 95 pCt. Alkohols zu Milch hinzugesetzt einen Teil des im Milchserum gelösten Kalkes als unlösliches Calciumphosphat ausfällt;

3. dafs ein Alkoholgehalt des Thonzellenfiltrats von etwa 45 pCt. oder einer Lösung von Chlorcalcium von gleichem Kalkgehalt, die Bildung des normalen Calciumoxalats verhindert, insofern als nach Hinzufügung des Ammoniumoxalats nur eine Opalescenz der Flüssigkeit auftritt, welcher erst die Bildung eines Nieder-

schlags nach mehr oder weniger langer Zeit folgt. Der sichtbare Niederschlag ist nicht, wie der in wässerigen Lösungen eines Kalksalzes entstandene, krystallinisch, sondern völlig amorph. Der durchscheinende und in den einzelnen Partikelchen sich nicht abgrenzende Niederschlag, welcher die Opalescenz in der alkoholischen Lösung bedingt, läfst sich, trotzdem derselbe als Niederschlag nicht zu erkennen ist, durch wiederholtes Filtrieren durch ein dichtes Papierfilter von der Flüssigkeit trennen.

Selbstversändlich werden die bei Thonzellenfiltrat und wässerigen Kalksalzlösungen beobachteten Wirkungen eines Alkoholzusatzes sich auch bei der Milch geltend machen, wenn diese mit Alkohol in dem angegebenen Verhältnis gemischt wird. Es wird ein Teil des in dem Milchserum vorhandenen Kalkes als unlösliches Phosphat ausgefällt, in dem alkoholischen Filtrat wird sich auf Zusatz von oxalsaurem Ammon kein sichtbarer Niederschlag bilden, — der in Wirklichkeit aber doch als ein durchscheinender amorpher Körper vorhanden ist und sich zum gröfsten Teil abfiltrieren läfst. Die geringe Menge des im Alkoholserum der Milch vorhandenen Kalkes läfst jedoch das Resultat quantitativer Versuche weniger augenfällig erscheinen.

300 ccm Milch wurden mit 300 ccm 95 pCt. Alkohol versetzt; 100 ccm Filtrat, mit 2,5 ccm oxalsaurem Ammon versetzt, ergaben eine opalisierende Flüssigkeit, welche nach 6stündigem Stehen keinen sichtbaren Niederschlag erkennen liefs. 200 ccm des mit 5 ccm oxalsauren Ammons versetzten Filtrates nach 1stündigem Stehen abfiltriert ergaben: nur 0,010 g CaO. 200 ccm des alkoholischen Filtrats wurden in der Luftleere über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur von Alkohol befreit, die Flüssigkeit mit Wasser auf das ursprüngliche Volum gebracht und mit 5 ccm oxalsaurer Ammonlösung versetzt; es entstand sofort eine starke Trübung; nach 1stündigem Stehen hatte sich am Boden des Becherglases ein sichtbarer Absatz gebildet; nach dem Abfiltrieren der Flüssigkeit fanden sich als Filterrückstand 0,020 g Ca ausgeschieden.

Die Resultate dieser Versuche dürften zur Genüge darthun, dafs die Angabe Euglings, es sei der Kalk der Milch in dieser als organische Verbindung vorhanden, welche gegen Ammoniumoxalat nicht „reaktiv“ ist, durchaus unrichtig ist. Eugling gelangt zu dieser Vorstellung auf Grund unrichtiger Versuchsanordnung.

indem er seine Beobachtungen meistens auf das Eintreten oder Nichteintreten sichtbarer qualitativer Reaktionen beschränkte und indem er die eigentümliche Wirkung des Alkohols bei der Bildung von Calciumoxalat unberücksichtigt läfst. Da, wie Eugling sagt, seine über die Nichtfällbarkeit des Calciumoxyds der Milch durch oxalsaures Ammon gemachten Beobachtungen „der neue Gesichtspunkt war, welcher die Richtung zu seiner Arbeit gab“, so ist mit dem Nachweis, dafs die Ergebnisse seiner Beobachtungen den thatsächlichen Verhältnissen nicht entsprechen, auch der Nachweis geführt, dafs auch die Folgerungen Euglings, die derselbe an seine Untersuchungsergebnisse knüpft, und welche die Natur des Kaseïns, und dessen Beziehungen zum Calciumphosphat der Milch betreffen, unrichtig sind. Insbesondere mufs die in Citat 7, 8 und 9 von Eugling ausgesprochene Ansicht als durchaus jeder Begründung entbehrend bezeichnet werden, welche Ansicht dahin geht, dafs der Käsestoff in der Milch mit Tricalciumphosphat in chemischer Verbindung sei, und dafs durch die Labwirkung diese Verbindung des Käsestoffs zerlegt werde, da sowohl Alkohol- als Kochsalzserum keinen durch oxalsaures Ammon nachweisbaren Kalk enthalten, während im Labserum sofort auf Zusatz des genannten Reagens Ausscheidung von oxalsaurem Kalk eintrete, was als Beweis dafür diene, dafs die Labwirkung die bestandene organische Kalkverbindung (Kaseïntricalciumphosphat) zerlegte.

Sowohl Kochsalz — als Alkoholserum (letzteres nach Verjagung des Alkohols) enthalten sämtlichen Kalk gerade so in durch oxalsauren Ammon ausfällbarer Form und geben ihrem Kalkgehalt entsprechend ebenso die Kalkreaktion mit oxalsaurem Ammon, wie das Labserum. Wenn Eugling im Labserum die qualitative Kalkreaktion sofort und deutlich erhielt, im Alkoholserum aber nicht, so hat dieses eben daran gelegen, dafs der Genannte die störende Wirkung des Alkohols bei der Bildung des Calciumoxalates übersehen hatte, die selbstredend im alkoholfreien Labserum nicht eintreten konnte. Dafür, dafs Eugling auch im Kochsalzserum keinen durch oxalsaures Ammon fällbaren Kalk fand, kann ich keine Erklärung abgeben. Die Behauptung aber, dafs die leicht kontrollierbare Thatsache:

Kochsalzserum der Milch giebt mit oxalsaurem Ammon eine dem Kalkgehalte entsprechende Kalkreaktion, und der Kalk des

Kochsalzserums läfst sich durch genanntes Reagens quantitativ ausfällen,

zur Wirklichkeit besteht, mufs ich jedoch aufrecht erhalten.

Ebenso unrichtig ist demgemäfs, und auch von anderer Seite aus betrachtet, die in Citat 6 von EUGLING ausgesprochene Ansicht, nach welcher beim Kochen der Milch sich das Kaseïntricalciumphosphat zersetze, indem Phosphorsäure aus dem Alkaliphosphate des Serums an die Basis der Käsestoffverbindung gehe, wobei sich notgedrungen Alkalialbuminate[1]) bilden, weshalb gekochte Milch nicht mehr amphoter, sondern schwach alkalisch reagiere.

Erstens ist es nicht zu verstehen, wie durch einen einfachen Basen- und Säureaustausch, um welchen es sich doch nur handeln könnte, die amphotere oder die bei der amphoteren Reaktion zu beobachtende saure Reaktion in die alkalische umschlagen kann, und zweitens widerspricht die Angabe EUGLINGS, dafs gekochte Milch nicht mehr amphoter, sondern schwach alkalisch reagiere, durchaus der Wirklichkeit; auch sie beruht wieder auf einer unrichtigen Beobachtung.

Schon SOXHLET[2]) stellt folgendes fest: „Die alkalische Reaktion der Milch ist in bei weitem stärkerer Intensität zu beobachten, wenn man die Milch erhitzt und sie bei dieser Temperatur mit rotem Lackmuspapier prüft. Eine bei gewöhnlicher Temperatur das rote Papier nur hellviolett färbende Milch färbt in der Hitze geprüft dasselbe dunkelviolett. Läfst man dieselbe Milch wieder erkalten, so zeigt sie ihre alkalische Reaktion in unveränderter Intensität, wie vor dem Erhitzen. Es ist dies eine Erscheinung, welche nichts Charakteristisches für die Milch bietet, sondern allen schwach alkalischen Flüssigkeiten zukommt. Höchst verdünnte Lösung von phosphorsaurem oder kaustischem Natron zeigt ganz dasselbe Verhalten: beim Prüfen in der Hitze eine auffallend stärker alkalische Reaktion. Auch violette Lackmuslösung erscheint in der Hitze (80—90°) merklich mehr blau, als eine mit ihr in gleich dicker Flüssigkeitsschicht verglichene kalte Portion dieser Lösung. Dafs diese Thatsache nur eine Wärmewirkung, nicht etwa

---

1) Alkalialbuminate reagieren aber gar nicht alkalisch; confr. die citierte Arbeit SOXHLETS S. 4.

2) Journ. f. prakt. Chem. N. F. 6, S. 22—23.

Folge einer Konzentrationsveränderung durch Verdampfen sei, geht daraus hervor, dafs die wieder abgekühlte, alkalische Lösung dieselbe Intensität der Alkalescenz wahrnehmen läfst, die sie vor dem Erhitzen zeigte. Ebenso läfst sich die Zunahme der alkalischen Reaktion in der Hitze den amphoter reagierenden Lösungsmengen von neutralem und saurem Alkaliphosphat, oder an einer Lösung von Magnesiaphosphat, welche so viel saures Salz enthält, dafs beim Kochen keine Trübung entsteht, beobachten; die saure Reaktion dieser Lösungen dagegen zeigt in der Wärme keine merkliche Veränderung."

Dafs gekochte und wieder erkaltete Milch keine merkliche Änderung der Acidität erlitten hat, davon kann man sich auch direkt durch quantitative Aciditätsbestimmungen mittelst der Soxhlet-Henkelschen Titriermethode überzeugen. Eine grofse Anzahl von mir untersuchter Milchproben, welche bei Anwendung der vorgeschriebenen 2 ccm 2 pCt. Phenolphtaleïnlösung pro 50 ccm durchschnittlich 3,5 ccm $^1/_4$ Normal-Natronlauge verbrauchten, ergaben, nachdem sie gekocht und wieder abgekühlt waren, gegenüber der gleichen ungekochten Milch keine gröfseren Unterschiede in der Acidität, als einem Mehr- oder Minderverbrauch von 0,1 ccm $^1/_4$ Normal-Natronlauge entsprach, d. h. die Differenzen bewegten sich innerhalb der normalen Beobachtungsfehler nach unten und nach oben.

Bei dieser Gelegenheit mufs ich auch der Angabe Schaffers[1]) widersprechen, dafs bei der Gerinnung durch Lab eine Aciditätsveränderung eintritt. Schaffer glaubt, durch von ihm mit gelabter und ungelabter Milch ausgeführte Aciditätsbestimmungen nach der Soxhlet-Henkelschen Methode — auf welche Versuche ich noch zurückkomme — die Anschauung Euglings über die Natur des Kaseïns stützen zu können, „welcher auf Grund des Verhaltens der in der Milch vorhandenen Kalksalze gegen oxalsaures Ammoniak zu dem Schlusse gelangt, dafs der Käsestoff als eine Tricalciumphosphatverbindung zu betrachten sei."

Insbesondere spricht Schaffer die Behauptung aus, dafs „der Prozefs des Dickens der Milch mit Lab auf einer Umwandlung des Kaseïntricalciumphosphats in eine Verbindung des Kaseïns mit

1) Landw. Jahrb. d. Schweiz 1887.

sauren Calciumphosphaten beruhe", wodurch auch die konstatierte Verminderung des Säuregrades der Milch infolge der Labfermentwirkung erklärt werden kann, weil der Phosphorsäuregehalt der in der Lösung bleibenden Salze dabei vermindert wird.

Ich citiere hier kurz jene Sätze aus der Schafferschen Arbeit, welche sich auf die Änderung der Acidität der Milch, nachdem sie durch Lab zur Gerinnung gebracht wurde, beziehen.

„Von besonderem Werte zur allgemeinen Beleuchtung des Prozesses der Labwirkung erschien mir die Bestimmung des Säuregrades der Milch vor und nach dem Gerinnen derselben durch Labferment. Die Bestimmung des Säuregrades geschah nach Soxhlet und Henkel in der Weise, dafs 50 ccm Milch mit 20 ccm Phenolphtaleïnlösung versetzt und mit $^1/_4$ Normal-Natronlauge titriert wurden. In der durch Lab geronnenen Milch mufste durch starkes Umrühren oder durch Zerreibeu des geronnenen Kaseïns *in ziemlich viel Wasser* ein mechanisches Einschliefsen des sauer wirkenden Serums vermieden werden, wovon man sich übrigens leicht durch Kontrollversuche überzeugen konnte. Auf diese Weise wurde in mehr als 200 Fällen in der Milch eine regelmäfsige, schwache Verminderung des Säuregrades durch die Labfermentwirkung konstatiert. Die Differenz betrug zwar meist nur 0,2 bis 0,3 ccm $^1/_4$ Normal-Natronlauge, wie aus der Tabelle ersichtlich ist etc."

In der erwähnten Tabelle sind 45 vergleichende Bestimmungen aufgeführt, bei welchen viermal zwischen gedickter und ungedickter Milch keine Differenz, in den übrigen Fällen Differenzen von 0,1 bis 1,3 ccm im Verbrauch von $^1/_4$ Normal-Natronlauge pro 50 ccm Milch gefunden wurden.

Schaffer hat bei der Ausführung zwei Fehler begangen, bei deren Vermeidung er gefunden hätte, dafs die Acidität der Milch durch Einwirkung des Labs absolut keine Änderung erfährt. Zur Vermeidung des ersten Fehlers mufs man für die feine Verteilung des sich ausscheidenden Kaseïns schon während der Labeinwirkung Sorge tragen, d. h. man mufs die Milch während der Labeinwirkung kontinuierlich schütteln (man kann ja den Gerinnungsprozefs in 2 bis 3 Minuten durch Anwendung entsprechender Labmengen sich vollziehen lassen); in diesem Falle erhält man eine feinflockige Ausscheidung und dieselben Werte für gelabte, geronnene Milch,

wie für ungelabte. Da, wie früher gezeigt wurde, das Kaseïn der Milch noch Basen aufnimmt, bevor die Milch gegen Phenolphtaleïn alkalisch reagiert — das Thonzellenfiltrat hat etwa nur die halbe Acidität, wie die Milch — das Kaseïn sich also dem Phenolphtaleïn gegenüber wie die sauren Phosphate der Milch verhält, so mufs durch feine Verteilung des gefällten Käsestoffes gesorgt werden, dafs die Acidität desselben auch zur Wirkung gelange.

Der zweite und gröfsere Fehler, den Schaffer begangen, besteht darin, dafs er in manchen Fällen die Verteilung des in der Ruhe ausgeschiedenen Kaseïns durch starkes Umrühren, in anderen Fällen („oder!") „durch Zerreiben des geronnenen Kaseïns *in ziemlich viel Wasser*" bewirkte. Ein Wasserzusatz zur Milch modifiziert aber die Resultate der nur für vergleichende Versuche bestimmten empirischen Titriermethode von Soxhlet und Henkel in sehr bedeutender Weise, wie folgende Versuche zeigen. Bei einem Zusatze von 4 ccm einer 2prozentigen Phenolphtaleïnlösung zu 100 ccm Milch wurde verbraucht:

100 ccm Milch		6,0 ccm 1/4 Normal-Natronlauge
„ „ „	+ 100 ccm Wasser	5,0 „
„ „ „	+ 200 „ „	4,4 „
„ „ „	+ 500 „ „	3,7 „
„ „ „	+ 1000 „ „	3,5 „

Hiermit dürfte festgestellt worden sein, dafs eine schwache Abnahme der Acidität, welche „meist nur 0,2—0,3 ccm betrug", gegen obige Differenzen nichts bedeutet und nur das Resultat einer unrichtigen Versuchsanordnung ist.

Von dem bemerkenswerten Einflufs des Wassers auf das Resultat der Aciditätsbestimmung kann man sich übrigens auch durch den folgenden sehr augenfällig wirkenden Versuch überzeugen. Hat man einen Titrierungsversuch beendet, wobei die Milch eine eben bemerkbare Fleischfarbe angenommen hat, und vermischt man nun dieselbe mit einer gröfseren Menge Wasser — selbstverständlich ausgekochtes destilliertes Wasser, welches sich gegen Phenolphtaleïn indifferent verhält — so wird die Flüssigkeit sofort intensiv rot gefärbt: sie zeigt also nun gegen Phenolphtaleïn stark alkalische Eigenschaften, resp. sie verhält sich wie eine stark übertitrierte Milch.

Dieses eigentümliche Verhalten der Milch steht mit den ursprünglichen oder den bei Zusatz der Natronlauge sich bildenden unlöslichen Calciumphosphaten der Milch in Zusammenhang, wie folgender Versuch beweist.

Versetzt man Kalkwasser unter Zusatz von Phenolphtaleïn mit so viel sehr verdünnter Phosphorsäure, dafs die rote Farbe der Lösung eben völlig verschwindet, und verdünnt man nun mit viel Wasser, so tritt sofort wieder intensive Rotfärbung der Flüssigkeit ein. Filtriert man hingegen nach beendeter Neutralisierung von dem gebildeten Calciumphosphat ab, so verändert das Filtrat bei Wasserzusatz seine Farbe nicht, wohl aber färbt der Filtrierrückstand Wasser, das etwas Phenolphtaleïn enthält, wieder intensiv rot. Die Erscheinung kann nur in der Weise erklärt werden, dafs eine Lösung des in Wasser schwer löslichen Calciumphosphats gegen Phenolphtaleïn alkalisch reagiert; d. h. es bildet sich durch Verdünnung der eben neutralisierten Lösung durch Wasserzusatz neuerdings eine alkalisch reagierende Lösung von Calciumphosphat. Bei Ausführung dieser Versuche ist es gleichgültig, ob man zu dem Kalkwasser die Phosphorsäure zufügt, oder zu letzterer das Kalkwasser, d. h. ob der gebildete Niederschlag von Calciumphosphat der Hauptmenge nach als Di- oder als Tricalciumphosphat besteht. Bei Verdünnung der Lösungen, welche bei Neutralisation von Natronlauge mit Phosphorsäure, oder von Kalkwasser mit Salzsäure unter Zusatz von Phenolphtaleïn erhalten werden, tritt die beschriebene Rotfärbung nicht auf.

Vermeidet man, wie hier dargelegt, die von Schaffer begangenen Fehler bei Ausführung der Titrierversuche, d. h. erzielt man die unerläfsliche feine Verteilung des bei der Labfällung sich abscheidenden Kaseïns durch kontinuierliches Schütteln der Milch, und unterläfst man jede Verdünnung der geronnenen Milch, so findet man, dafs die Acidität der Milch durch die Behandlung mit Lab keine Veränderung erfährt, wie folgende von mir erhaltene Versuchszahlen beweisen.

Es verbrauchten 100 ccm Milch bevor und nachdem sie durch Lab innerhalb 2—3 Minuten zur Gerinnung gebracht wurde:

Vor der Gerinnung	6,0	ccm	$^1/_4$ Normal-Natronlauge
Nach der „	6,0	„	„

Vor der Gerinnung	6,2	ccm	$^1/_4$ Norm. Natronlauge
Nach „ „	6,1	„	
Vor „ „	8,1	ccm	„
Nach „ „	8,1	„	„
Vor „ „	7,8	„	„
Nach „ „	7,8	„	„

Was die weiteren Beweise betrifft, welche Schaffer für die Hypothese beibringt, daſs der Käsestoff Kaseïntricalciumphosphat sei, welche Beweise, wie er sagt, die Angaben Euglings direkt bestätigen, so bestehen dieselben in folgendem:

1. Der nach Schaffers Untersuchungen mit Lab aus frischer Milch gefällte Käsestoff enthält 5—8 pCt. Asche, welche fast ausschlieſslich aus Calciumphosphat besteht.

2. Durch Auswaschen des gefällten Käsestoffes wird dessen Aschengehalt nicht beeinfluſst.

3. Der aus Milch mit höherer Acidität gefällte Käsestoff ist aschenärmer, als der aus Milch mit geringerer Acidität abgeschiedene.

Beweis 1 ist nichts anderes, als eine Wiederholung der von Hammarsten zuerst gemachten Angabe, nach welcher Käse aus frischer Milch eine ziemlich konstante Menge Calciumphosphat — auf 100 Teile fettfreier Trockensubstanz 4,25—4,75 CaO und 3,46 bis 4,00 P_2O_5 enthält. (Citat 2, S. 139.)

Diese Angabe Hammarstens wird auch von Eugling wiederholt, welcher (S. 402), ohne besondere Versuche oder Einzelzahlen anzuführen, angiebt, daſs ein normaler mit Lab bereiteter Käse in 100 Teilen fettfreiem Käsestoff 8,25—8,75 Teile Calciumverbindungen enthält, welche ziemlich genau einem Gemische von 1 Mol. Tricalciumphosphat und 1 Mol. Monohydrocalciumphosphat entsprechen.

Während man sonst in der Litteratur über Eiweistoffe einen hohen Aschengehalt der letzteren auf eine mangelhafte Reinigung dieser Stoffe zurückführt, wird hier die in groſser Menge vorhandene Asche ohne weiteres als konstituierender Bestandteil einer chemischen Verbindung betrachtet. Hammarsten findet „ziemlich“ konstante Mengen, Schaffer 5—8 pCt. Asche, Eugling, aber ohne Zahlen mitzuteilen, 8,25—8,75 pCt. „Calciumverbindungen“ im Käse. Hieraus soll nun folgen, daſs der Käsestoff eine chemische Verbin-

dung von Kaseïn mit Calciumphosphat sei, während doch von keiner Seite Zahlen vorgebracht werden, dafs im Käsestoff ein ganz bestimmtes Verhältnis von Kaseïn zu Calciumoxyd und Phosphorsäure vorhanden ist, was für die Beurteilung, ob man es mit einem Gemenge oder einer chemischen Verbindung zu thun hat, doch in erster Linie zu wissen notwendig ist. Eine annähernde Konstanz, wie sie sich in den Schafferschen Zahlen von 5—8 pCt. Asche für den durch Lab gefällten Käsestoff ausspricht (Differenzen, die sich wie 100 : 160 verhalten), findet man in der Zusammensetzung der Milch überhaupt; so z. B. kommen in der Milch ziemlich konstant auf 100 Teile Kaseïn 100—120 Teile Fett; man wird deshalb auch dieses Verhältnis von Kaseïn zu Fett in dem durch Lab gefällten Käse finden, welcher das suspendierte Fett einschliefst. Dasselbe wird der Fall sein, wenn suspendiertes Calciumphosphat in der Milch vorhanden ist; bei der Konstanz des Aschengehaltes der Milchtrockensubstanz und bei der im wesentlichen wenig verschiedenen Zusammensetzung der Milchasche wird auch der Gehalt an suspendiertem Kalkphosphat seine Konstanz — wenn hier überhaupt von Konstanz gesprochen werden kann — aufweisen, wie sie in dem Aschengehalt des durch Lab gefällten Käse zu finden ist.

Der zweite für die hier kritisierte Hypothese Euglings von Schaffer beigebrachte Beweis besteht in der Vorführung von Versuchen, welche zeigten, dafs eine verschieden weit getriebene Auswaschung den Gehalt des Kaseïns an Asche gar nicht beeinflufst. Von drei verschiedenen Milchsorten wurden je 100 ccm mit Lab zur Gerinnung gebracht und der ausgefällte Käsestoff in einem Falle einen Tag, im zweiten zwei Tage lang ausgewaschen und nun von Schaffer gefunden, dafs der mit Äther entfettete Trockenrückstand enthielt:

	I	II	III
Nach 1 Tag langem Auswaschen	5,05	5,01	5,70 pCt. Asche
„ 2 „ „ „	5,37	4,90	5,04 „ „

Aus diesen Zahlen ist nichts zu ersehen, weil nicht angegeben wurde, wie viel Asche der unausgewaschene Käse enthalten hat — die ja zwischen 5—8 pCt. nach Schaffers Angaben schwankt — und weil nicht angegeben ist, wieviel Kaseïn in Lösung gegangen war resp. weil die *absoluten* Zahlen für Kaseïn und Asche fehlen.

Ist annähernd ebensoviel Käsestoff in Lösung gegangen als Asche, so wird der Aschengehalt des Rückstandes auch annähernd unverändert bleiben, wie dieses hier der Fall ist. Dafs übrigens zwischen ein und zwei Tage langem Auswaschen doch nicht zu geringe Differenzen erhalten wurden, zeigt Versuch III. Ganz abgesehen davon, dafs es besonders schwierig ist, aus dem derben Kaseïngerinnsel auch eingeschlossene gelöste Stoffe auszuwaschen, ist die beschriebene Versuchsordnung für die Entscheidung der Frage ganz ungeeignet, ob man es in dem durch Lab gefällten Kaseïn mit einer chemischen Verbindung von Kaseïn mit Calciumphosphat oder mit einem Gemenge beider resp. mit Kaseïn zu thun hat, welches das in der Milch suspendiert vorhandene ohnehin schwer lösliche Di- und Tricalciumphosphat mechanisch in derselben Weise einschliefst, wie es das Fett der Milch eingeschlossen hält.

Der dritte Beweis Schaffers für die Existenz des Kaseïntricalciumphosphates besteht wieder in der Wiederholung der schon von Hammarsten gemachten Angabe, deren Inhalt auch Eugling (S. 402) bestätigt, dafs der durch Lab aus schwach saurer Milch gefällte Käse aschenärmer ist, als der Käse frischer Milch.

Es leuchtet ein, dafs bei einer Zunahme der Acidität der Milch die Menge des suspendierten Calciumphosphates in der Milch abnehmen mufs, was nach meinen Versuchen auch schon bei Einleiten von Kohlensäure in die Milch eintritt, und dafs bei einem geringen Gehalt der Milch an suspendiertem Kalkphosphat auch der gefällte Käse ärmer an eingeschlossenem Phosphat resp. Asche sein mufs.

Der Mindergehalt des aus gesäuerter Milch durch Labfällung erhaltenen Käses an Asche ist also weder ein Beweis dafür, dafs in der Milch eine chemische Verbindung von Kaseïn mit Tricalciumphosphat enthalten sei, noch dafür, dafs überhaupt das Kaseïn mit dem Kalciumphosphat der Milch in irgend einer Beziehung stehe.

Weitere Schlufsfolgerungen, welche mit diesem Gegenstande im Zusammenhange stehen, knüpft auch Schaffer an den Phosphorsäuregehalt der Asche des durch Lab aus frischer und aus gestandener Milch von höherer Acidität gefällten Käses. (S. 8 u. 9.) In aus frischer Milch normal ausgefälltem Käse enthielt die Asche

46,3 — 50,9 pCt. Phosphorsäure; während die Asche des aus gestandener Milch von höherer Acidität durch Lab ausgeschiedenen Käses 53,7—56,56 pCt. Phosphorsäure enthielt. Dem Phosphorsäuregehalt der Asche ersteren Käses entsprechen Zahlen, welche zwischen den für Tri- und Dicalciumphosphat resp. Calciumpyrophosphat berechneten stehen (45,8 — 55,9); die für den Phosphorsäuregehalt der Asche letzterer Käsestofffällung gefundenen Zahlen stimmen hingegen fast genau mit den sich auf saures resp. pyrophosphorsaures Calcium beziehenden (55,9 pCt. P_2O_5) überein. Hierbei, gleichwie bei allen Fragen, welche den Phosphorsäuregehalt der Milch, des Käses etc. betreffen, übersieht aber SCHAFFER ebenso, wie EUGLING, die von HAMMARSTEN ja schon im Jahre 1882 — 83 festgestellte Thatsache, dafs das Kaseïn 0,85 pCt. Phosphor enthält, welcher bei der Verbrennung 1,94 pCt. Phosphorsäure giebt. Bei der Veraschung von Käse aus frischer Milch sind soviel Basen (CaO) vorhanden, dafs alle Phosphorsäure, sowohl die aus dem Phosphor des Kaseïns sich bildende, als die schon vorhandene, in der Asche als Ortho- resp. Pyrophosphat sich vorfinden kann. Man findet deshalb in solchem Käse oder in der Milch oder im Plattenrückstand frischer Milch, in deren Asche ja, wie gezeigt wurde, ein bedeutender Basenüberschufs enthalten ist, den gleichen Phosphorsäuregehalt in der Asche, ob man nun den Trockenrückstand ohne Zusatz einer Base verascht — kohlensaures Natron, Baryt etc. — oder mit einem solchen Zusatz, oder ob man den Rückstand in ein Gemisch von schmelzendem Salpeter und Ätzkali einträgt, wie folgende Versuche zeigen.

100 ccm Milch, eingedampft und ohne Zusatz verascht, gaben 0,223 g P_2O_5.

100 ccm derselben Milch mit Baryt eingedampft und verascht gaben 0,224 g P_2O_5.

100 ccm mit Salpetersäure eingedampft und in Kali-Salpeterschmelze verbrannt gaben 0,2242 g P_2O_5.

Thonplattenrückstand, das eine Mal ohne Zusatz verascht, ergab 0,0915 P_2O_5, das andere Mal in Kali-Salpeterschmelze verbrannt, 0,0898 g P_2O_5.

Anders verhält sich die Sache, wenn man der Milch so viel einer Mineralsäure z. B. Schwefelsäure zusetzt, dafs alle Phosphate in saure Salze verwandelt werden, oder dafs sogar freie Phosphor-

säure vorhanden ist, oder wenn man durch einen Zusatz irgend einer Säure zur Milch nicht nur den suspendierten phosphorsauren Kalk löst, sondern auch dem Kaseïn einen Teil der an dasselbe gebundenen Base entzieht und nun das aus solcher Milch dargestellte Lab-Käsekoagulum ohne einen Zusatz verascht. Es wird dann das eintreten, was bei der gewöhnlichen Darstellung des Phosphors eintritt. Ein Teil der Phosphorsäure wird durch die Kohle zu Phosphor reduziert, welcher entweicht und nur so viel der Phosphorsäure bleibt in der Asche, als durch anwesende Basen in der Form von Di- oder Triphosphaten gebunden werden kann. Das nach Hammarsten rein dargestellte Kaseïn enthält 0,85 pCt. Phosphor, welche 1,94 pCt. Phosphorsäure geben; soll der ganze Phosphor des Kaseïns als Pyrophosphat in der Asche erscheinen, so müssen 100 Teile Kaseïn 3,46 Teile Calciumpyrophosphat geben resp. es müfsten auf 100 Teile reines Kaseïn 1,52 Teile Calciumoxyd während der Veraschung vorhanden sein. Die neutrale Kalkkaseïnverbindung enthält nur in der That auf 100 Teile Kaseïn 1,55 Teile Calciumoxyd, also gerade genug, um allen Phosphor des Kaseïns als Phosphorsäure in der Asche erscheinen zu lassen und 100 Teile neutraler Kaseïnkalk müssen demnach mindestens 3,34 pCt. Asche (als Pyrophosphat) liefern. In den von Schaffer mitgeteilten 4 Analysen von durch Lab aus gesäuerter Milch abgeschiedenem Käsestoff enthielt der Käse einmal 2,74 pCt. und ein andermal 0,52 pCt. Es war also in beiden Fällen durch die Säurewirkung nicht nur aller suspendierter phosphorsaurer Kalk der Milch in Lösung gegangen, sondern auch der in der Milch enthaltenen Kaseïnkalkverbindung Kalk entzogen, deshalb bei der Veraschung ein Teil des Kaseïn-Phosphors verflüchtigt und nur jener Teil der Phosphorsäure, die sich aus dem Phosphor des Kaseïns bildete, konnte in der Asche erscheinen, welche mit dem vorhandenen Calcium Pyrophosphat bilden konnte. Dafs in der Asche des seines Kalkgehaltes mehr oder minder beraubten Kaseïns sich regelmäfsig der gleiche Phosphorsäuregehalt wie im Calciumpyrophosphat einstellt, diese Thatsache steht also durchaus in keinem Zusammenhang mit der „Umwandlung der Tricalciumphosphatverbindung in die Verbindung des Eiweifsstoffes mit saurem Calciumphosphat“, wie Schaffer annimmt, sondern entspricht vielmehr einer bei der Aschenanalyse längst bekannten Erscheinung, die zu

der bekannten Vorsichtsmaſsregel geführt hat, Phosphorsäure enthaltende organische Substanzen, deren Phosphorsäure bestimmt werden soll, unter Zusatz von kohlensaurem Natron, Baryt etc. zu veraschen. Ein durch Lab gefällter Käse, der nicht mehr als 3,34 pCt. Calciumpyrophosphat bei der Veraschung liefert, enthält überhaupt weder präformierte Phosphorsäure, also auch nicht irgend ein Calciumphosphat, noch ist er als eine chemische Verbindung von einem Eiweiſskörper mit Calciumphosphat aufzufassen; derselbe stellt vielmehr eine Verbindung von Kaseïn mit Calciumoxyd dar, welch letzteres mit der aus dem Phosphor des Kaseïns bei der Veraschung entstehenden Phosphorsäure unlösliches Calciumphosphat bildet.

Wie schon erwähnt, giebt die neutrale Kaseïnkalkverbindung, bei welcher sich die aus dem Phosphor entstandene Phosphorsäure und der Kalk ziemlich genau in dem Verhältnis wie im Dicalciumphosphat finden, in der Asche ein dem Calciumpyrophosphat entsprechendes Verhältnis von Phosphorsäure zu Calciumoxyd; wird dem Kaseïn durch Säurewirkung Kalk entzogen, so stellt sich aus den vorgeführten Gründen von selbst wieder das Verhältnis des Pyrophosphates in der Asche her. Das gleiche Verhältnis von Phosphorsäure zu Kalk in der Asche wird sich bei Käse finden, wenn derselbe in der Milch suspendiert enthaltenes Dicalciumphosphat einschlieſst; ist aber neben Dicalciumphosphat auch Tricalciumphosphat suspendiert, so wird das in Rede stehende Verhältnis sich dem einem Gemenge von Pyrophosphat und Tricalciumphosphat entsprechenden um so mehr nähern, zu je gröſserem Teile das in der Milch suspendierte Calciumphosphat aus Tricalciumphosphat besteht. Da wie früher angegeben das Verhältnis von Phosphorsäure zu Kalk in dem in der Milch enthaltenen suspendierten Calciumphosphat sich einmal mehr dem Verhältnisse des Dicalciumphosphates, das andere Mal mehr dem Verhältnisse des Tricalciumphosphates zuneigt, so hat es nichts Befremdliches, wenn nach Schaffer in dem aus frischer Milch abgeschiedenen Käse der Phosphorsäuregehalt der Asche zwischen 46,3 und 51,3 pCt. schwankt und Gemengen von Di- und Tricalciumphosphat entspricht.

Hätte Schaffer die Ausführung einer bekanntermaſsen notwendigen Maſsregel bei der Veraschung nicht unterlassen und

letztere z. B. unter Zusatz von kohlensaurem Natron ausgeführt, und hätte in der so erhaltenen Asche das Verhältnis von Phosphorsäure zu Calciumoxyd bestimmt, so wäre er bei der Analyse des Labkäses, in welcher er 0,52 pCt. Asche mit 56,36 pCt. Phosphorsäure fand, zu einem sehr merkwürdigen Resultate gekommen: er hätte dann gefunden, dafs der Käse bei etwa 0,29 pCt. Kalk 1,94 pCt. Phosphorsäure enthält, von welch letzterer 0,74 pCt. als Monocalciumphosphat und 1,2 pCt. als freie Phosphorsäure sich berechnet hätten!

Der Ausgangspunkt der gegenwärtig mehrfach verbreiteten Anschauung, dafs der Käsestoff der Milch als eine Verbindung von Kaseïn mit phosphorsaurem Kalk zu betrachten sei, ist in den Untersuchungen Hammarstens über die Wirkung des Labes zu suchen und zwar in der wichtigen Entdeckung Hammarstens, dafs die Gerinnung der Milch durch das Labferment an die in der Milch enthaltenen Kalksalze geknüpft sei. Die bei der Ausführung dieser Versuche mit reinem Kaseïn gemachten Beobachtungen, welche das Verhalten von Kaseïnlösungen betrafen, die durch Lösen von Kaseïn in Kalkwasser oder in phosphorsaurem Natron hergestellt und mit Phosphorsäure bezw. mit Chlorcalcium versetzt waren, veranlafsten Hammarsten zu den schon citierten Aussprüchen, welche die Beziehungen der Kalkphosphate der Milch zum Käsestoff betreffen. Diese Aussprüche wurden zum Teil schon an früherer Stelle einer Kritik unterzogen; es erübrigt aber noch weiter zu zeigen, dafs die in der Milch enthaltene und als suspendiert anzunehmende Kalkphosphatmenge ebensowenig mit dem Gelöstsein des Käsestoffes und sonstigen Eigenschaften desselben, als mit der Fähigkeit des letzteren zusammenhängt, durch Lab zu gerinnen.

Die von Hammarsten selbst gefundene Thatsache (Citat 16), dafs Kaseïnlösungen, welche an Stelle des Kalkes andere alkalische Erden BaO . SrO, MgO und an Stelle der Phosphorsäure: Schwefelsäure oder Kohlensäure enthalten, gleichfalls durch Lab gerinnen, beweist: dafs für die Gerinnung des Kaseïns durch Lab die Anwesenheit von Kalkphosphat kein notwendiges Bedingnis ist, und dafs andere in der Milch enthaltene Kalk-(resp. Magnesia-)salze, und zwar die im Serum gelösten, die Gerinnung zu stande kommen lassen können.

Lundberg[1]) fand weiter ebenfalls, dafs Kaseïnlösungen durch Lab gerinnen, wenn anstatt Kalk in der Lösung zugegen ist: Baryt, Strontian oder Magnesia und anstatt der Phosphorsäure: Kohlensäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure,

„aber sonderbarerweise gelang es Lundberg ebensowenig, wie früher Hammarsten, durch Neutralisation von einer kalkhaltigen Kaseïnlösung mit Oxalsäure eine mit Lab gerinnende Flüssigkeit zu erhalten. Dieses führte Lundberg zu den Versuchen, eine Lösung von Kaseïn in Barythydrat mit Schwefelsäure zu neutralisieren; auch in diesem Fall blieb die Gerinnung mit Lab aus.“ (Hammarsten als Referent im Jahresbericht für Tierchemie.)

Im Hinblick auf die Unlöslichkeit des oxalsauren Kalks und des schwefelsauren Baryts ist der letzte Befund nicht schwer zu deuten: es ist zum Zustandekommen der Labgerinnung nicht die Anwesenheit von Erdalkalisalzen überhaupt, sondern die Gegenwart von *löslichen* Erdalkalisalzen in der Kaseïnlösung notwendig. Hält man diese Anschauung fest, so wird man auch der Gegenwart von unlöslichen suspendiertem Kalkphosphat in der Milch für die Gerinnung derselben durch Lab keine andere Bedeutung beimessen, als dem oxalsauren Kalk und schwefelsauren Baryt in den nicht gerinnenden Kaseïnlösungen Lundbergs und Hammarstens.

Ein wichtiger Versuch Hammarstens bestand darin, dafs er Milch, welche er durch 24 Stunden der Dialyse unterworfen hatte, der Labwirkung aussetzte: Diese von den *löslichen* Kalksalzen befreite Milch gerann *nicht*. Über die Zusammensetzung solcher nicht gerinnender Milch findet sich keine Angabe, aber es sind nur 2 Fälle möglich:

1. Die Milch war nur von den im Serum gelösten Kalksalzen befreit, enthielt aber noch jene Menge Kalkphosphat, welche nicht durch ein Thonzellenfilter passieren; dann war der Mangel an den gelösten Kalksalzen des Serums die Ursache der Nichtgerinnbarkeit und die in der Kaseïnlösung zurückgebliebenen Calciumphosphatmengen — seien dieselben suspendiert oder durch Kaseïn gelöst,

---

1) Jahresber. f. Tierchem. 1876, S. 11 aus „Upsala läkare förenings förhandlingar.

oder mit diesem chemisch verbunden — waren unfähig, die Gerinnung durch Lab zu vermitteln.

2. Die ganze Menge des Calciumphosphats war in das Diffusat übergegangen, und das Kaseïn enthielt nur jene Calciumoxydmengen, die der Kaseïnkalkverbindung zukommt, dann konnte das Nichtgerinnen der dialysierten Milch durch Lab ebenso auf die durch Thonfilter nicht filtrierbare Calciumphosphatmenge zurückgeführt werden, als auf die filtrierbaren löslichen Kalksalze des Serums.

In diesem Falle kann aber a) der Käsestoff keine chemische Verbindung von Kaseïn mit Calciumphosphat sein, da eine chemische Verbindung durch Dialyse allein nicht zerlegt werden kann; b) das Verhältnis, den Vorstellungen Hammarstens entsprechend, nicht bestehen, dafs einerseits das Kaseïn die Calciumphosphat lösende Substanz, und dafs andererseits das Calciumphosphat der kaseïnlösende Körper der Milch ist, denn dann würde durch die einfache Dialyse der Käsestoff dadurch, dafs ihm sein Lösungsmittel: das Calciumphosphat, entzogen würde, zur Gerinnung gebracht werden. Durch Dialyse gerinnt aber die Milch nicht, und sie war auch nicht in Hammarstens Versuche geronnen, sondern hatte nur ihre Gerinnungsfähigkeit durch Lab verloren.

Der besprochene Versuch Hammarstens spricht also ebenso wie die Unfähigkeit des Calciumoxalats und Baryumsulfats, die Labwirkung zu ermöglichen, dafür, dafs es in der Milch die im Serum gelösten Kalksalze sind, an welche die Gerinnungsfähigkeit der Milch gebunden ist.

Es waren hauptsächlich zwei Versuche Hammarstens, welche neben der Thatsache, dafs der aus Milch abgeschiedene Käse unlösliches Kalkphosphat enthält, zu der Vorstellung Anlafs gaben, dafs das Kaseïn der Milch in mehr oder weniger inniger Beziehung zu den Kalkphosphaten der Milch und zu dem Labgerinnungsprozefs steht; in beiden Versuchen handelt es sich um die Herstellung der Gerinnungsfähigkeit von Kaseïnlösungen, dadurch, dafs in denselben eine gewisse Menge Calciumphosphat erzeugt wurde und zwar durch:

1. Versetzen einer Lösung von Kaseïn in Dinatriumphosphat mit Chlorcalcium und

2. durch Neutralisieren einer Kaseïnkalklösung mit Phosphorsäure.

ad 1. Man erhält nach HAMMARSTEN eine mit Lab sehr gut gerinnende Kaseïnlösung, wenn man so viel reines trockenes Kaseïn in einer Lösung von 0,5 pCt. Dinatriumphosphat löst, daſs eine Lösung von 4—6 pCt. Kaseïn resultiert, und diese mit einem gleichen Volum einer Chlorcalciumlösung von 0,44 pCt. $CaCl_2$ allmählich versetzt. Diese Lösung wird beim langsamen Erwärmen ganz weiſs wie Milch, ohne zu gerinnen, und hat ungefähr denselben Gehalt an Kaseïn und Phosphorsäure, wie die Milch.

Die von HAMMARSTEN angewendeten Mengen phosphorsauren Natrons und Chlorcalciums befinden sich in dem Verhältnis zu einander, daſs auf 1 Molekül Dinatriumphosphat gerade 1 Molekül Chlorcalcium kommt.

Man könnte nun auf den ersten Blick glauben, daſs die genannten Salze sich geradeauf in Chlornatrium und Dicalciumphosphat umsetzen, daſs man es hier mit einer Flüssigkeit zu thun habe, in welcher Dicalciumphosphat durch das Kaseïn gelöst sei, und daſs die Gerinnungsfähigkeit der Lösung durch Lab, durch den Gehalt der Lösung an jenen von dem Kaseïn gelösten Erdphosphaten bedingt sei.

Hiegegen ist folgendes zu bemerken: Wie schon SOXHLET[1]) hervorhob, erhält man beim Vermischen von Chlorcalcium und Dinatriumphosphat stark saure Lösungen, welche neben unlöslichem Calciumphosphat saure Phosphate in Lösung halten.

Ein Gemisch beider Salze in beliebigem Verhältnis enthält immer lösliche Kalksalze, in welchem Verhältnisse man auch immer beide Lösungen mischt.

Hier wurden, wie in dem Versuche HAMMARSTENS, 100 ccm der 0,5 pCt. Natriumphosphatlösung mit 100 ccm 0,44 pCt. Chlorcalciumlösung gemischt und von dem entstandenen Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat ergab starke Kalkreaktion, enthielt in 100 ccm 0,040 g CaO = 19 pCt. der angewendeten Menge, und 100 ccm derselben Lösung verbrauchten 4 ccm $^1/_4$ Normal-Natronlauge zur Neutralisation (Phenolphtaleïn).

---

1) Journ. f. pr. Chem. N. F. 6, S. 29.

Löst man in der Lösung des Natriumphosphats vor dem Chlorcalciumzusatz Kaseïn, welches, wie schon ausgeführt, die Eigenschaften einer Säure besitzt, so nimmt die Lösung saure resp. amphotere Reaktion an, und ein dem Basenbindungsvermögen des Kaseïns entsprechender Anteil des Dinatriumphosphats wird in Mononatriumphosphat verwandelt, welches eine äquivalente Menge Chlorcalcium in Lösung läfst; oder verreibt man das Gemisch von Dinatriumphosphat und Chlorcalcium mit Kaseïn, so löst, wie jede andere Säure, letzteres seinem Basenbindungsvermögen entsprechende Mengen unlöslichen Calciumphosphats zu löslichem Monocalciumphosphat: in dem einen wie in dem anderen Fall müssen sich nicht unbeträchtliche Mengen löslicher Calciumsalze in der Kaseïnlösung befinden, und die Lösung mufs enthalten:

a) Eine Kaseïnnatron- oder Kaseïnkalkverbindung, welche nicht mehr der Base gebunden enthalten kann, als der „neutralen" Verbindung entspricht, denn die Lösung reagiert sauer resp. amphoter.

b) Di- und Tricalciumphosphat in suspendiertem Zustande; (für die Annahme, dafs diese in der milchig trüben Flüssigkeit gelöst sind, ist absolut kein Anhaltspunkt gegeben).

c) In Wasser lösliche Kalksalze in Form von Chlorcalcium oder Monocalciumphosphat.

Eine sich gegen Lab etc. gleich verhaltende Kaseïnlösung erhält man nach Hammarsten durch Neutralisieren einer Kaseïnkalklösung mittelst Phosphorsäure; „doch kann es ziemlich schwierig sein, einem teilweise veränderten Kaseïn durch Auflösen in Kalkwasser und Zusatz von Phosphorsäure den zur Gerinnung mit Lab *erforderlichen* Gehalt an *Calciumphosphat* zu geben, ohne dafs dabei das Kaseïn ausgefällt wird." [1])

Da solche mit Phosphorsäure neutralisierte Kaseïnlösungen eine schwach saure Reaktion haben müssen, wenn sie durch Lab gerinnen sollen, so ist von vornherein anzunehmen, dafs dieselben in Wasser lösliches Calciumphosphat enthalten. Der folgende Versuch zeigt, dafs dieses auch thatsächlich der Fall ist.

Reines trockenes Kaseïn wurde in so viel Kalkwasser gelöst, dafs die Lösung auf Phenolphtaleïn eben deutlich alkalisch rea-

---

1) Zeitschr. f. physiol. Chemie 7, S. 240.

gierte; zu der nun filtrierten Flüssigkeit wurde so viel 0,3 pCt. Phosphorsäure tropfenweise unter Umrühren hinzugesetzt, dafs die Lösung schwach saure Reaktion zeigte; ein geringerer Phosphorsäurezusatz, als angewendet, verleiht der Lösung amphotere Reaktion, und die Lösung gerinnt nicht durch Lab. Die angewandte Phosphorsäuremenge war eben ausreichend, um die Gerinnung durch Lab zu ermöglichen. Die Lösung enthielt in 100 ccm:

Kaseïn = 2,27 pCt.
CaO = 0,072 g
P_2O_5 = 0,083 „ (in der unter Sodazusatz erhaltenen Asche).

P_2O_5 als solches in der Lösung enthalten . . . = 0,040 g
CaO gebunden an Kaseïn als neutrale Verbindung = 0,0351 g
CaO gebunden an P_2O_5 . . . . = 0,0369 g

Auf 100 P_2O_5 im Kalkphosphat treffen 92 CaO.

Ein Teil der Kaseïnlösung wurde durch eine Thonzelle filtriert. Das Filtrat enthielt in 100 ccm:

Kaseïn = 0,1 pCt.
CaO = 0,0116 g
P_2O_5 = 0,021 „

Verhältnis von $P_2O_5 : CaO$ wie 100 : 55,4.

Verhältnis im Monocalciumphosphat 100 : 39,4.

100 ccm des Thonzellenfiltrates verbrauchten zur Neutralisation (Phenolphtaleïn) 1,2 ccm $1/4$ Normal-Natronlösung.

Aus diesem Versuch ergiebt sich:

1. Dafs die Hauptmenge des in der Kaseïnlösung gebildeten Calciumphosphats, als eine in Wasser unlösliche und durch eine poröse Thonwand unfiltrierbare Verbindung in der Flüssigkeit enthalten war und sich wie jenes Calciumphosphat in der Milch verhielt, welches nicht in das Thonzellenfiltrat übergeht, bei der Abscheidung des Käses durch Lab aber sich im Käse vorfindet.

2. Dafs ein Teil des Kalkes und der Phosphorsäure sich in wasserlöslicher Form im Serum der Kaseïnlösung als eine durch eine poröse Thonwand filtrierbare Verbindung befindet. Dem Verhältnis nach, in welchem Phosphorsäure und Kalk zu einander stehen, besteht das gelöste Kalkphosphat zum Teil aus Mono-, zum Teil aus Dicalciumphosphat.

Es befinden sich also in den nach Hammarsten dargestellten, Kaseïnkalk und Calciumphosphat enthaltenden Lösungen neben dem

suspendierten Calciumphosphat, von welchem Hammarsten annimmt, dafs es in irgend einer Form durch das Kaseïn gelöst sei, in Wasser lösliche Kalksalze, und es ist zu untersuchen, ob die ersteren oder die letzteren für die Kaseïngerinnung durch Lab notwendig sind. Zur Entscheidung dieser Frage und zur näheren Präzisierung der Verhältnisse, welche bei der Labwirkung in Betracht kommen, seien die folgenden Versuchsergebnisse angeführt.

1. Eine Kaseïnlösung (2,8 pCt.), welche mit so viel Kalkwasser bereitet wurde, dafs die Lösung schwach sauer (Lackmus) reagierte, also „kaseïnsauer" ist, gerinnt nicht beim Kochen, wird beim Erwärmen auf 40° milchig trübe und gerinnt bei 35° C. *nicht* durch Lab. Die Lösung enthält neben Kaseïnkalk keine Kalksalze.

2. Dieselbe Lösung mit frisch (kalt) gefälltem (Kalkwasser + Phosphorsäure) in Wasser unlöslichem Calciumphosphat in verschiedenen Verhältnissen versetzt, gerinnt *nicht* durch Lab. Die Lösung enthält neben Kaseïnkalk nur unlösliches suspendiertes Kalkphosphat, aber keine in Wasser löslichen Kalksalze.

3. Die unter 1 genannte Lösung wurde mit steigenden Mengen Chlorcalcium versetzt: Die Menge des zugesetzten Chlorcalciums bezieht sich auf 100 ccm der Lösung.

$CaCl_2$		CaO					
0,010 =	0,0050	CaO	gerinnt	nicht	beim	Kochen;	nicht durch Lab.
0,020 =	0,0109	„	„	„	„	„	unvollst. Gerinnung.
0,030 =	0,0151	„	„	„	„	„	gerinnt vollkommen normal.
0,040 =			„	teilweise	„	„	do.
0,050 =			„		„	„	do.

Aus diesen Versuchen ist mit Sicherheit zu entnehmen, dafs *das in einer Kaseïnlösung suspendierte Calciumphosphat nicht die Fähigkeit hat, die Gerinnung des Kaseïns durch Lab zu bewirken, und dafs zum Zustandekommen letzterer, in Wasser lösliche Kalksalze* in dem *Serum der Kaseïnlösung* enthalten sein *müssen.*

Es ist gleichgültig, ob die löslichen Kalksalze sich als Phosphate oder Chloride etc. in der Lösung befinden, und die Labgerinnung steht mit dem Gehalte der Lösung an Calciumphosphat, welches sich nicht im Serum gelöst befindet resp. nicht durch eine poröse Thonwand filtrierbar ist, in keinem Zusammenhang.

Die Gerinnungsfähigkeit der nach Hammarsten bereiteten Lösung von Kaseïn in Dinatriumphosphat, welche mit einer äquivalenten Menge Chlorcalcium versetzt ist, beruht nicht auf dem Gehalt dieser Lösungen an Calciumphosphat schlechtweg, sie beruht nicht auf dem Gehalt an suspendiertem Calciumphosphat oder auf jener Menge des letzteren, welche sich in dem abgeschiedenen Käse mit eingeschlossen findet, sondern auf dem im Verhältnis zur Gesamtkalkmenge geringen Gehalt der Flüssigkeit an im Serum der Kaseïnlösung gelösten Kalksalzen.

Das Gleiche ist der Fall bei der Hammarstenschen Kaseïnlösung, welche durch Lösen von Kaseïn in Kalkwasser und Neutralisieren mit Phosphorsäure erhalten wird; die für die Gerinnungsfähigkeit unerläfsliche schwachsaure, d. h. eben merklich saure Reaktion der Lösung bringt es mit sich, dafs letztere im Serum gelöste Kalksalze enthält und zwar eine eben genügende Menge um die Labfällung zu ermöglichen. Die von mir untersuchte Lösung enthielt 11,6 mg CaO. Die mit Chlorcalcium versetzte Kaseïnkalklösung mufste zwischen 10,9 und 15,1 mg CaO enthalten, um mit Lab gerinnen zu können.

Die Bedeutungslosigkeit des in der Milch enthaltenen, durch ein poröses Thonfilter nicht filtrierbaren Kalkphosphats der Milch für die Gerinnung der Milch durch Lab und die Notwendigkeit der im Serum gelösten Kalksalze, welche der Hauptmenge nach nur als Chloride und Citrate vorhanden sein können, ergiebt sich überdies, wie schon ausgeführt, aus dem Dialysationsversuche Hammarstens: die dialysierte Milch, die keine anderen Veränderungen erlitten hatte, als dafs ihr die löslichen Salze des Serums entzogen waren, war gerinnungsunfähig.

Durch den hier gelieferten Nachweis:

1. dafs die Anschauungen Euglings und Schaffers, nach welchen der Käsestoff als eine chemische Verbindung von Kaseïn mit Calciumphosphat zu betrachten sei, sich teils auf unrichtige Beobachtungen, teils auf unrichtige Schlufsfolgerungen stützen;

2. dafs dem Kaseïn ein spezifisches Lösungsvermögen für in Wasser unlösliche Phosphate des Kalks nicht zukommt;

3. dafs die in einer künstlichen Kaseïnlösung enthaltenen, in Wasser unlöslichen und im Serum der Kaseïnlösung ungelösten

Calciumphosphate mit der Gerinnung des Kaseïns durch Lab in keinem Zusammenhang stehen,

ist die Behauptung zu rechtfertigen,

dafs das im Serum der Milch nicht enthaltene Calciumphosphat sich einfach suspendiert in der Milch befindet, dafs irgend welche Beziehungen zwischen Kaseïn der Milch und dem in derselben befindlichen unfiltrierbaren Calciumphosphat nicht bestehen; das Kaseïn ist weder die Calciumphosphat lösende Substanz, noch ist es selbst durch Calciumphosphat in Lösung gehalten, noch ist der Käsestoff der Milch eine chemische Verbindung mit Calciumphosphat.

Von den grundlegenden Untersuchungen Hammarstens über die Natur des Kaseïns beweist jene, welche sich auf den Phosphorgehalt[1]) des Kaseïns bezieht, dafs dieser Körper ein besonderer Eiweifskörper ist, welcher mit jenem des Kalialbuminats nicht identisch ist; die in vielfacher Beziehung sich gleich verhaltenden Reaktionen des Käsestoffes und des Kalialbuminats, insbesondere das gleiche Verhalten der beiden zu Säuren, der abändernde Einflufs der Alkaliphosphate auf die Fällbarkeit der beiden Eiweifskörper durch Säuren machen es aber zur Gewifsheit, dafs *der Käsestoff der Milch als die Verbindung des Eiweifskörpers Kaseïn mit einer Base* zu betrachten ist, in demselben Sinne, wie das Kalialbuminat als die eines Eiweifskörpers mit Kali anzusehen ist. Die salzartige Verbindung des, die Rolle einer Säure spielenden, Kaseïns mit einer Base kann als eine in Wasser lösliche Verbindung betrachtet werden, wenngleich die Unfiltrierbarkeit des in der Milch enthaltenen Kaseïns mehr die schon von verschiedenen Seiten ausgesprochene Deutung gestattet, dafs die scheinbare Lösung des Kaseïns mehr als eine durch Wasseraufnahme verflüssigte, gequollene kolloidale Masse zu betrachten ist. Durch Säurezusatz zu einer solchen Lösung oder durch Hinzufügung einer gewissen Menge saurer Phosphate wird die Base des Käsestoffes abgespalten und das Kaseïn als ein in Wasser unlöslicher resp. nicht quellungsfähiger Körper abgeschieden. Wie die (S. 364) mitgeteilte

---

1) In Übereinstimmung mit Hammarsten, welcher den Phosphorgehalt des Kaseïns im Mittel zu 0,847 pCt. angiebt, wurde in einem sechsmal gefällten aschefreien Kaseïn durch Verbrennung desselben in einer Kali-, Hydrat- und Salpeterschmelze 0,836 und 0,870 pCt. P. im Mittel 0,853 pCt. gefunden.

Analyse des Thonzellenfiltrates der Milch ergeben hat, findet sich die Gesamtmenge der Alkalien im käsestofffreien Serum der Milch gelöst, während eine bedeutende Menge des Gesamtkalks der Milch im Serum nicht enthalten ist. Der *Käsestoff* der Milch kann also in dieser nur *als eine Verbindung des Kaseïns mit Kalk* enthalten sein und von den zwei Verbindungen des Kaseïns der neutralen mit 1,55 CaO auf 100 Kaseïn und der basischen mit 2,36 CaO auf 100 Kaseïn kann es wieder nur die *neutrale* sein, die in der Milch enthalten ist, wie in dem (S. 369) Mitgeteilten ausführlicher dargelegt wurde.

Eine auffällige Erscheinung bietet das Verhalten der gekochten Milch zu Lab dar. Adolf Mayer[1]) giebt an, dafs durch Erhitzen der Milch auf 75° C. „eine Alteration der Milch eintritt, und dafs Milch noch höher, wie wohl noch lange nicht bis zum Kochpunkt, erhitzt ihre Gerinnungsfähigkeit völlig einbüfst“. Eugling[2]) äufsert sich über diesen Gegenstand dahin, „dafs die beim Kochen der Milch gebildeten Verbindungen alkalischer Natur die Labwirkung nicht eintreten lassen“, und Schaffer[3]) führt an, „dafs gekochte Milch bekanntlich nicht ausgefällt wird“.

Zur Kontrolle dieser Angaben und zur Feststellung der einschlägigen Vorgänge wurden die folgenden Versuche ausgeführt.

Das benutzte Labferment war durch Aussalzen eines Kälbermagenextraktes gewonnen; von dem trockenen Pulver genügte 1 Teil, um 1 Million Teile Milch in 40 Minuten bei 35° C. zur Gerinnung zu bringen.[4]) Das Labpulver wurde in destilliertem Wasser gelöst und die opalisierende Lösung filtriert.

---

1) Milchzeitung, 10. Jahrg., S. 36.

2) a. a. O., S. 399.

3) a. a. O.

4) In seiner Arbeit über „die Darstellung haltbarer Labflüssigkeisen“ (Milchzeitung 1877, S. 499) giebt Soxhlet folgendes an: „Ein mit 5 pCt. Kochsalzlösung bereiteter Auszug von getrockneten Kälbermagen kann durch Eintragen von Kochsalz in kleinen Portionen bis auf 10 pCt. Kochsalzgehalt gebracht werden, ohne dafs eine Ausscheidung erfolgt und die Lösung an Wirksamkeit verliert. Ein weiterer Zusatz von Kochsalz ruft gewöhnlich schon sofort eine Trübung in den Auszügen hervor, die sich bei gesteigerter Kalksalzzugabe zu einem sich langsam absetzenden voluminösen Niederschlag gestaltet. Solche Flüssigkeiten zeigen nach der Filtration eine Abnahme der Wirksamkeit von 50 pCt. und darüber.“ Damit ist gesagt, dafs man durch Eintragen

Bei allen Gerinnungsversuchen mit Lab wurde in der Weise verfahren, dafs 100 ccm auf 35° C. erwärmte Milch in Glasflaschen eingemessen wurden, die in ein Wasserbad mit der konstanten Temperatur 35° C. eingestellt waren. Nachdem konstatiert war, dafs die Milch in den Flaschen die angegebene Temperatur hatte, wurden immer 2 ccm der Fermentlösung der Milch in der Weise zugesetzt, dafs die mit der Fermentlösung gefüllte Pipette in die Milch eingetaucht und dafs der Inhalt der Pipette kräftig in die Milch eingeblasen wurde. Durch den der Entleerung der Pipette folgenden Luftstrom wurde die rasche und innige Mischung der Lablösung mit der Milch erzielt. Nur durch diese Art des Zusatzes der Fermentlösung erhält man, wie die Praxis der Labprüfung im hiesigen Laboratorium seit Jahren gezeigt hat, übereinstimmende Zahlen für die Gerinnungsdauer.

3 l Milch (A) von der Acidität 3,0 wurden über freiem Feuer zum Sieden erhitzt resp. mehr oder länger im schwachen Sieden erhalten. Die der ganzen Menge entnommenen Proben gekochter Milch wurden sofort auf 35° abgekühlt und zu den Gerinnungsversuchen verwendet.

In 100 ccm Milch wurden mit 2 ccm der Fermentlösung enthaltend 2 mg des Labpulvers versetzt.

	Gerinnungszeit
Milch ungekocht	2,5 Minuten
Einmal aufgekocht	10 „
5 Minuten im Kochen erhalten	12 „

---

von Kochsalz das Ferment abscheiden und wenn auch mehr oder weniger verunreinigt als Substanz gewinnen kann.

Von dem auf die angegebene Weise dargestellten graubraunen Pulver genügte 1 Teil, um 1 Million Teile Milch von der Acidität 3,5 in 40 Minuten bei 35° C. zur Gerinnung zu bringen; dasselbe enthielt 64 pCt. Asche (zumeist Kochsalz). Von der organischen Substanz des Labpulvers genügte unter obigen Verhältnissen also 1 Teil für 2,8 Millionen Teile Milch, oder letztere mit einem Kaseïngehalt von 2,8 pCt. berechnet: *1 Teil der organischen Substanz des Labpulvers genügte, um rund 100 Millionen Teile Kaseïn in 40 Minuten bei 35° C. zur Gerinnung zu bringen.* —

Hammarsten giebt an (Festschrift, S. 63), dafs ein von ihm durch Alkohol aus einem Labglycerinauszug gefälltes Ferment 0,42 Millionen Teile Kaseïn koagulierte, dafs dieser Niederschlag entschieden nur zur Hälfte aus Labferment bestand, und dafs das reine Ferment 0,8 Millionen Teile Kaseïn zur Gerinnung brachte; doch sei damit noch nicht die Grenze erreicht.

	Gerinnungszeit
10 Minuten im Kochen erhalten	16 Minuten
20 „ „ „ „	21 „
30 „ „ „ „	30 „

Als von der 5 Minuten im Sieden erhaltenen Milch 6 Stunden später eine Probe behufs Anstellung eines Kontrollversuchs mit der gleichen Labmenge versetzt wurde, gerann dieselbe nach 3 Stunden nicht; auch eine 2. Probe nicht, die mit der doppelten Labmenge versetzt war. Bei einer gekochten Probe einer anderen Milch war jedoch die Gerinnungsfähigkeit nach 6stündigem Stehen erhalten, resp. die Gerinnungsdauer nur etwas verlängert. Die Acidität der letzteren Milch war nicht bestimmt, da jedoch die Acidität der Milch A eine verhältnismäfsig niedrige war, so konnte möglicherweise das Eintreten der Gerinnungsunfähigkeit nach 6stündigem Stehen auf letzteren Umstand zurückgeführt werden. Zur Aufklärung dieser Erscheinung wurden 3 l Milch B von der relativ niedrigen natürlichen Acidität 2,9 (Soxhlet-Henkel) 5 Minuten im Sieden erhalten, 3 l derselben Milch durch Zusatz von $^1/_4$ Normal-Salzsäure auf die mittlere Acidität der Milch von 3,5 (Milch C) gebracht, eine gleichlange Zeit gekocht und beide Milchproben auf ihr Verhalten in oben genannter Richtung geprüft.

Milch B. Acidität 2,9.

2 ccm Lab = 4 mg;	ungekocht	1,5 Minuten,
Labpulver;	gekocht, sofort geprüft .	56 „
	„ 6 Stunden später	gerinnt nicht, auch nicht nach Verdoppelung der Labmenge,
	„ 24 „ „	gerinnt nicht, auch nicht nach Verdoppelung der Labmenge.

Milch C. Acidität 3,5.

2 ccm Lab = 4 mg;	ungekocht	0,7 Minuten,
Labpulver;	gekocht, sofort geprüft .	9 „
	„ 6 Stunden später	12 „
	„ 24 „ „	23 „

Die Angabe, dafs gekochte Milch durch Lab nicht gerinnbar sei, kann also im allgemeinen nicht aufrecht erhalten bleiben; bis zu einer halben Stunde im Sieden erhaltene Milch zeigt kurze Zeit nach dem Kochen geprüft nur eine Verringerung des Gerinnungsvermögens; gekochte Milch von geringerer Acidität (bis 3,0) verliert aber das Gerinnungsvermögen nach mehrstündigem Stehen,

während gekochte Milch von mittlerer Acidität auch nach längerem Stehen (24 Stunden) die Gerinnungsfähigkeit nicht einbüfst.

Eugling will aus der Analyse des Alkoholserums gefunden haben, „dafs beim Aufkochen von 1 l Milch 18—20 cg Phosphorsäure aus dem Serum in den aufgequollenen Käsestoff disloziert werden, durch diesen Vorgang habe sich alsdann eine ausreichende Quantität Verbindungen alkalischer Natur gebildet, um die Labwirkung nicht eintreten zu lassen, weil trotz der mitunter neutralen [1]) Reaktion der Milch Verbindungen alkalischer Natur vorhanden sind. Kocht man die Milch auf und setzt zum Liter 20 cg Phosphorsäure oder acidimetrisch gleichwertige Mengen Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure oder Milchsäure, so tritt die Labwirkung genau in gleicher Stärke wieder ein, als wenn die Milch früher nicht aufgekocht worden wäre, nur ist das ausgeschiedene Koagulum aus gekochter Milch zarter und weniger zusammenhängend, als das aus frischer.“ (S. 399.)

Wie noch gezeigt werden wird, wird durch das Kochen der Milch aufser Phosphorsäure auch Kalk aus dem Serum abgeschieden, d. h. es scheidet sich einfach beim Kochen der Milch unlösliches Calciumphosphat aus dem Serum ab, und dieses, nicht Phosphorsäure allein, wird „in die aufgequollene Käsestoffverbindung disloziert“, oder, richtiger gesagt, wird bei der Fällung des Käsestoffs durch Alkohol von dem Gerinnsel mit eingeschlossen. Mit der aus dem Serum verschwindenden Phosphorsäure verschwinden auch entsprechende Mengen Kalk, damit aber auch die Gelegenheit zur Bildung von „Verbindungen alkalischer Natur“. Der Effekt, den ein Phosphorsäurezusatz zu gekochter Milch bezüglich der Gerinnungsfähigkeit durch Lab ausübt, ist also in einer anderen Richtung zu suchen, zumal die von Eugling gemachte und zur Aufstellung seiner Hypothese benutzte Angabe nicht bestätigt werden kann, dafs die Gerinnungsfähigkeit gekochter Milch durch den Zusatz von gerade soviel Phosphorsäure, als durch Kochen aus dem Serum verschwunden, wieder genau auf den ursprünglichen Grad zurück gebracht wird.

---

1) Eine neutrale Reaktion existiert aber bekanntlich bei der immer amphoter reagierenden Kuhmilch nicht, ebensowenig wie eine Aciditätsänderung durch das Kochen der Milch stattfindet, was weiter oben schon dargelegt wurde.

Gekochte Milch von der Acidität 2,9, welche nach 6stündigem Stehen gerinnungsunfähig gemacht war, erhielt nachstehende Phosphorsäurezusätze pro 100 ccm nebst 1 mg Labferment in 2 ccm Wasser.

Ungekockte Milch gerann nach . . .			5,5	Minuten,	
Gekochte Milch +	20 mg P_2O_5	nach	26	„	
„	30	„	17	„	
„	40	„	10	„	
„	50	„	8	„	
„	60	„	6	„	gerinnt beim Kochen
„	70	„	3	„	
„	80	„	3	„	

Milch von geringer Acidität, welche durch Kochen und nachfolgendes mehrstündiges Stehen gerinnungsunfähig gemacht wurde, kann durch einen Säurezusatz wieder gerinnungsfähig gemacht werden; doch ist etwa die 3fache jener Phosphorsäuremenge notwendig, die nach Eugling aus dem Serum verschwindet und die derselbe als ausreichend bezeichnet, um das ursprüngliche Gerinnungsvermögen der Milch wieder herzustellen.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich:

Milch von mittlerer Acidität (3,5) wird durch 5 Minuten langes Kochen nicht gerinnungsunfähig gemacht; solche gekochte Milch gebraucht gegenüber ungekochter Milch bei gleichen Labmengen aber eine längere Zeit zur Gerinnung, oder sie verbraucht, um in gleicher Zeit wie ungekochte Milch zu gerinnen, mehr Lab; die Gerinnungsfähigkeit solcher (gekochter) Milch nimmt bei längerem Stehen ab, insofern nach 24stündigem Stehen die Gerinnungsdauer bei gleichen Labmengen um das ca. $2\frac{1}{2}$fache verlängert wird. Die Gerinnungsdauer der gekochten Milch ist unmittelbar nach dem Kochen etwa 13 mal und nach 24 Stunden etwa 23 mal so lang, als die der ungekochten Milch, und Milch von geringerer Acidität zeigt unmittelbar nach dem Kochen eine stärkere Verringerung der Gerinnungsfähigkeit, als Milch von höherer resp. mittlerer Acidität.

Aufser der Veränderung, welche die Milch durch Kochen in Bezug auf die Gerinnungsfähigkeit überhaupt erleidet, verändert sich dieselbe auch in der Weise, dafs die Art der Gerinnung eine andere, als bei ungekochter Milch, wird; anstatt eines zusammenhangenden Koagulums tritt eine flockige Gerinnung auf; die Bil-

dung eines zusammenhangenden aber lockeren schwammigen Koagulums zeigt sich erst bei längerem Stehen der geronnenen Milch; auch scheidet sich bei gekochter Milch über dem Gerinnsel, an Stelle klarer Molken, eine milchig trübe Flüssigkeit ab.

Auch längeres, halbstündiges Stehen hebt die Gerinnungsfähigkeit der Milch kurz nach dem Kochen nicht auf, auch bei einer Milch nicht, welche durch längeres Stehen nach dem Kochen gerinnungsunfähig wird. Die beobachtete Verzögerung der Gerinnung bei längere Zeit gekochter Milch (Milch B) kann ebenso gut auch auf die Veränderung zurückgeführt werden, welche die Milch nach dem Kochen auch bei gewöhnlicher Temperatur erleidet.

Die durch längeres Stehen gekochter Milch von geringerer Acidität eintretende Veränderung macht sich auch in der Richtung bemerkbar, dafs bei länger gestandener Milch der Säurezusatz einen geringeren Effekt äufsert, als bei Milch, welche kürzere Zeit nach dem Kochen bei gleicher Säuremenge gelabt wird.

	Sofort nach d. Kochen	nach 6 Stund.	nach 24 Stund.
Ohne Zusatz	56 Minuten	— Minuten	— Minuten
(Ungekocht 1,5 Minuten)			
40 mg P_2O_5	4,5 „	6 „	10 „

Versetzt man eine Milch von geringerer Acidität (3,5), welche durch Kochen und darauffolgendes Stehen *nicht* gerinnungsunfähig gemacht werden kann, sondern nur eine Abschwächung des Gerinnungsvermögens erlitten hat, mit einer Säure, so wird deren Gerinnungsfähigkeit gesteigert, d. h. es gerinnt die Milch unter sonst gleichen Umständen in kürzerer Zeit, oder sie verbraucht, um in gleicher Zeit wie ohne den Zusatz zu gerinnen, eine geringere Fermentmenge, wie die mit Milch C angestellten Versuche zeigen.

	Sofort nach d. Kochen	nach 6 Stund.	nach 24 Stund.
Gekocht ohne Zusatz	9 Minuten	12 Minuten	23 Minuten
Mit 40 mg P_2O_5 . .	2,5 „	3,5 „	4 „

In diesem Falle handelt es sich also nicht um die Wiederherstellung des verloren gegangenen Gerinnungsvermögens durch den Säurezusatz, sondern letzterer wirkt hier nur gerinnungsbeschleunigend auf die an und für sich gerinnbare Milch, deren Gerinnungsfähigkeit aber durch Kochen geschwächt worden war. Auf dieses Verhalten gekochter, aber noch an und für sich gerinnbarer Milch, wird später noch zurückgegriffen werden.

Der Befund EUGLINGS, daſs ein Säurezusatz zu gekochter Milch letztere wieder durch Lab gerinnbar mache — (resp., wie hier gezeigt wurde, das geschwächte Gerinnungsvermögen mehr oder weniger wieder herstelle), wurde von SCHAFFER[1]) auch auf die Kohlensäure ausgedehnt; derselbe fand, daſs stark aufgekochte und wieder abgekühlte Milch unter fortwährendem Einleiten von Kohlensäure dreimal so rasch gerann, als eine Probe der ungekochten Milch. Hieran knüpft SCHAFFER die Bemerkung, daſs „der Kohlensäure eine sehr wichtige Rolle bei der Labeinwirkung zugeschrieben werden müsse,“ und daſs „auch die in der frischen Milch natürlich vorhandene Kohlensäure bei der Gerinnung durch Lab entschieden mitwirkt.“ Selbstverständlich kann eine andere Kohlensäure, als die in der Milch „natürlich vorhandene“, überhaupt nicht in Frage kommen, wenn es sich um die Gerinnung der Milch durch Lab handelt. Die entschiedene Mitwirkung der Kohlensäure findet SCHAFFER speziell in dem folgenden Versuchsergebnis begründet: 100 ccm einer Milch wurden durch Lab in 21 Minuten koaguliert, während eine zweite Probe dieser Milch, „die aber zuvor eine halbe Stunde lang in der Temperatur 35—40 ⁰ C. zur Befreiung von der Kohlensäure umgerührt worden war,“ mit der gleichen Labmenge in 26 Minuten zur Gerinnung kam. Die mit Bezug auf diesen Gegenstand von mir ausgeführten Versuche ergaben folgendes:

3 verschiedene Milchproben wurden unmittelbar nach dem Melken, noch warm, unter die Glocke der Luftpumpe gebracht, unter welcher sich eine Schale mit Ätzkali befand. Die Luft wurde bis auf einen Quecksilberdruck von 12 mm ausgepumpt und die Milch $^1/_2$ Stunde in dem luftverdünnten Raum stehen gelassen. Die so entkohlensäuerte Milch wurde in Bezug auf ihre Gerinnungsfähigkeit in schon beschriebener Weise mit der ganz frischen, kohlensäurehaltigen Milch verglichen. Um zu zeigen, daſs die Differenzen nicht etwa auf Beobachtungsfehlern beruhen, wurde jeder Versuch doppelt ausgeführt. 100 ccm Milch mit 0,1 mg Labpulver in 2 ccm Wasser waren geronnen bei 35⁰ C.

	CO_2-haltige	CO_2-freie Milch	
I. a)	54 Min.	56,5 Min.	+ 2,5
b)	54,5 „	57,0 „	+ 2,5

1) a. a. O.

	CO_2-haltige	CO_2-freie Milch	
II.	a) 33,5 Min.	36,0 Min.	+ 2,5
	b) 34,5 „	34,0 „	— 0,5
III.	a) 44,0 „	46,0 „	+ 2,0
	b) 45,0 „	46,5 „	+ 1,5

Würden die Kontrollversuche nicht beweisen, daſs die Beobachtungsfehler geringer sind, als die Differenzen zwischen der Gerinnungsdauer der kohlensäurehaltigen und kohlensäurefreien Milch, so würde man auf Grund des kaum deutlich zum Ausdruck gelangenden verschiedenen Verhaltens der Vergleichsproben überhaupt eine Verschiedenheit derselben in Abrede zu stellen mit Recht geneigt sein können. Bei bestehender Sachlage muſs aber die Konstanz der Unterschiede in den Gerinnungszeiten zu der Schluſsfolgerung führen, daſs in der That die in der Milch enthaltene Kohlensäure einen Einfluſs auf die Gerinnungsfähigkeit ausübt; aber dieser Einfluſs ist ein so minimaler, daſs er kaum zu konstatieren ist und weder für das Verständnis des Labprozesses, noch praktisch von irgend einer Bedeutung ist.

Die Wertlosigkeit der in der Milch enthaltenen Kohlensäure für den Gerinnungsprozeſs in praktischer Beziehung und das Unzutreffende der Bemerkung Schaffers, daſs der Kohlensäure eine sehr wichtige Rolle bei der Labeinwirkung zugeschrieben werden müsse, muſs deshalb ausdrücklich betont werden, weil Schaffer die Bedeutung derselben im Hinblick auf die Praxis der Käsefabrikation besonders hervorhebt, wie sich aus dem folgenden Citate ergiebt: „Durch vorstehende Arbeit ist zwar bewiesen worden, welch groſse Bedeutung der Mitwirkung der Säure und speziell der Kohlensäure bei der Gerinnung der Milch durch Lab zukommt etc.“ — und — „Wenn eine Milch auch nur infolge eines höchst unvorsichtigen Transports und daher eingetretenen Verlustes der natürlich vorhanden gewesenen Kohlensäure mit Lab schlecht dickt, so kann dieses für die Fabrikation die ganz gleichen Folgen haben, wie wenn die gleiche Milch dieselbe Erscheinung infolge sonstiger anderer Ursache zeigen würde.“ Selbstverständlich steht auch das Gerinnungsunfähigwerden der Milch durch Kochen mit der durch das Erhitzen verbundenen Austreibung der Kohlensäure in keiner Beziehung.

Es wurde an früherer Stelle die Thatsache hervorgehoben,

dafs Milch von mittlerer Acidität, welche durch Kochen auch nach längerem Stehen ihre Gerinnbarkeit durch Lab nicht eingebüfst hat, sondern in ihrem Gerinnungsvermögen nur geschwächt wird, durch einen Säurezusatz eine Steigerung der Gerinnungsfähigkeit erleidet. Diese Thatsache deutet darauf hin, dafs bei der Wiederherstellung des gänzlich verloren gegangenen Gerinnungsvermögens gekochter und längere Zeit gestandener Milch durch einen Säurezusatz dieselben inneren Veränderungen in der gekochten Milch vor sich gehen müssen, wie bei der Steigerung des Gerinnungsvermögens durch einen Säurezusatz zur Milch überhaupt, und dafs das Wesen dieses Vorganges mit den Beziehungen zwischen Acidität und Gerinnungsfähigkeit der Milch an und für sich in direktem Zusammenhang stehen müsse.

Auf die Abhängigkeit der Gerinnungsdauer, unter sonst gleichen Umständen, von der Acidität, oder, wenn man will, Alkalinität der Milch, hat zuerst Soxhlet aufmerksam gemacht, wenn auch von anderen Gesichtspunkten ausgehend, als nach dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse über die Labwirkung zulässig sind. Derselbe[1]) zeigte, dafs Zusätze von Milchsäure zur Milch die Gerinnungszeiten verkürzten, Zusätze von kohlensaurem Natron letztere verlängerten; in 7 Proben Milch von auf die angegebene Weise hergestellter steigender Acidität trat die Gerinnung durch Lab unter sonst gleichen Umständen um so rascher ein, je gröfser die Acidität der Milch war.

W. Heintz[2]) zeigte dann weiter, dafs die Versuche Soxhlets, welche nachzuweisen suchen, „dafs die Koagulation des Kaseins durch ein Infusum der Schleimhaut des Kälbermagens cetris paribus um so schneller geschieht, je mehr bei Beginn des Versuches die saure Reaktion vorherrscht,“ nicht für die Bildung von Milchsäure bei der Gerinnung durch Lab spreche, bestätigte aber, dafs die Gerinnung der Milch um so später erfolge, je mehr die ursprüngliche Acidität der Milch durch einen Zusatz von kohlensaurem Natron herabgedrückt würde. Adolf Mayer[3]) fand, dafs eine Milch in 73 Minuten, eine Probe derselben Milch, welche

---

1) a. a. O. S. 35.
2) Journ. f. prakt. Chem. N. f. 6, S. 381.
3) Milchzeitg. 10, S. 38.

11 Stunden bei 18° C. gestanden hatte, cet. par. in 42 Minuten durch Lab zur Gerinnung gebracht wurde, woraus derselbe schliefst, „dafs das Vorhandensein einer stärkeren Säure, auch wenn sie für sich selbst noch ungenügend ist, um die Milch allein zur Gerinnung zu bringen, doch der Gerinnung durch Lab sehr förderlich ist.“ Der Genannte giebt auch an, dafs die Gerinnungszeit durch einen Zusatz von Ätzkali zur Milch vergröfsert wird und zwar „wohl nur deshalb, weil dann etwas Labferment durch diese für seine Konstitution gefährliche Beimengung während der Zeit bis zur Gerinnung zerstört wird.“

In einem von mir ausgeführten Versuche zeigt sich der folgende Einflufs einer Aciditätsverminderung der Milch durch Zusatz von 1/4 Normal-Natronlauge zu 100 ccm frischer Milch, welche die mittlere Acidität von 3,5 besafs.

Zusatz von ccm 1/4 Norm.-Natronlauge	Acidität der Milch	Gerinnungszeit
—	3,5	0,5 Min.
2 ccm	2,5	2,5 „
5 „	1,0	21,0 „
7 „	0,0	nach 2 Stunden nicht geronnen.

Diese Versuche zeigen sehr deutlich die Beziehungen zwischen Acidität und Gerinnungsdauer. Die mit 2 ccm 1/4 Normal-Natronlösung versetzte Milch, welche noch amphotere Reaktion zeigte, und die bei normaler Milch nicht ganz seltene Acidität 2,5 besafs, gerann in 5 mal längerer Zeit, als die gleiche Milch ohne Alkalizusatz.[1])

1) Diese schon vor 3 Jahren gemachte Beobachtung, aus welcher sich ergab, dafs schon geringe Aciditätsunterschiede in der Milch, welche die Differenzen in der Acidität verschiedener Milchproben erreichen, sowie die bei der Prüfung von Handelslabpräparaten erhaltenen, oft sehr beträchtlichen Unterschiede in der Wirksamkeit, wenn das Präparat an verschiedenen Tagen, d. h. mit verschiedener Milch geprüft wurde, veranlafsten Herrn Prof. Dr. Soxhlet, für die Bestimmung der Wirksamkeit eines Labpräparates auch die Acidität der Milch zu normieren. Dementsprechend wird seit der angegebenen Zeit im hiesigen Laboratorium bei der Prüfung von Labpräparaten unter „Wirksamkeit“ jenes Verhältnis von Lab zu Milch verstanden, bei welchen Milch von der mittleren Acidität 3,5 (Soxhlet-Henkel) bei der Temperatur 35° C. in 40 Minuten zur Gerinnung gebracht wird; so z. B. haben die meisten Labflüssigkeiten des Handels eine Wirksamkeit von 1 : 10000, d. h. 1 Teil Labflüssigkeit bringt 10000 Teile Milch von der Acidität 3,5 in 40 Minuten bei 35° C. zur Gerinnung.

Wenn, wie schon bemerkt wurde, folgende Thatsachen im Zusammenhang stehen, nämlich:

dafs die Gerinnungsdauer bei der Koagulation der Milch durch Lab von der Acidität der Milch abhängt;

dafs eine Steigerung der Acidität auf die Gerinnbarkeit der Milch fördernd einwirkt und umgekehrt;

dafs gekochte aber nicht gerinnungsunfähig gewordene Milch (Milch von mittlerer Acidität) durch Säurezusatz eine Steigerung des Gerinnungsvermögens erleidet;

dafs durch Kochen nicht gerinnbar gemachte Milch (Milch von geringerer natürlicher Acidität) durch einen Säurezusatz wieder gerinnungsfähig gemacht wird;

so mufs Ursache und Wesen dieses Zusammenhanges durch die Beantwortung der folgenden Fragen zu ermitteln sein:

1. Welche Veränderungen erleidet die Milch beim Kochen?

2. Welche Veränderung erleidet die Milch durch einen Säure- oder Alkalizusatz, soweit Säure- und Alkalimengen in Betracht kommen, welche auf die Labgerinnung beschleunigend oder verlangsamend einwirken?

Die grundlegende Entdeckung Hammarstens, dafs die Gerinnung des Käsestoffes durch Lab von der Gegenwart von Kalksalzen abhängig ist, sowie das bisher niedergelegte Beobachtungsmaterial machen es wahrscheinlich, dafs die festzustellenden Veränderungen sich auf die Salze der Milch beziehen, weshalb die folgenden Untersuchungen auch nach dieser Richtung ausgeführt wurden.

Erhitzt man das Thonzellenfiltrat der Milch zum Kochen, so entsteht ein flockiger Niederschlag. 1 l Milch solchen Milchserums wurde zum Kochen erhitzt und der Niederschlag abfiltriert; die Menge des getrockneten Niederschlags betrug 0,446 g enthaltend 0,281 g Asche mit 0,152 g CaO. und 0,132 g $P_2 O_5$ (zusammen 0,284 g). Der Niederschlag bestand aus 63 pCt. Asche und 37 pCt. organischer Substanz, letztere enthielt 17,6 pCt. N, war also eine Eiweifssubstanz (der Stickstoff ist jedenfalls zu hoch gefunden). Die Hauptmenge des Niederschlags bestand aus 63 pCt. Tricalciumphosphat (100 $P_2 O_5$: 115 CaO, im Tricalciumphosphat 100 : 118).

Beim Kochen des Milchserums für sich wird also aus bis dahin gelösten Phosphaten und Kalksalzen unlösliches Tricalciumphosphat gebildet, und die Lösung wird ärmer an Kalk und Phos-

phorsäure, und zwar ist pro 100 ccm Milch die Menge des gelösten Kalkes um 15 mg, die der gelösten Phosphorsäure um ca. 13 mg vermindert worden. Eine solche Ausscheidung unlöslichen Kalkphosphates durch Kochen einer Phosphorsäure und Kalk enthaltenden Lösung, hat nichts Auffälliges und kann vielfach beobachtet werden.

Was hier beim Kochen des Serums für sich stattfindet, geht auch beim Kochen der Milch selbst vor sich; es vermindert sich die Menge des gelösten Kalkes und der gelösten Phosphorsäure, indem sich unlösliches Calciumphosphat aus dem Milchserum abscheidet, wie der Vergleich des Thonzellenfiltrates gekochter und ungekochter Milch ergiebt. Es enthalten 100 ccm Thonzellenfiltrat Milligramme von:

	Nicht gekochter Milch		Gekochter Milch		Durch Kochen unlöslich geworden	
	CaO	P_2O_5	CaO	P_2O_5	CaO	P_2O_5
1	80	96	66	86	14	10
2	72	77	59	64	13	13
3	62	104	47	93	15	11

Das Verschwinden der Phosphorsäure aus dem Serum beim Kochen der Milch besteht also nicht darin, dafs, wie Eugling sagt, „Phosphorsäure aus dem Serum in die aufgequollene Käsestoffverbindung disloziert wird etc.“, sondern darin, dafs sich unlösliches Kalkphosphat ausscheidet.

In dem sozusagen durchsichtigeren Versuch mit Thonzellenfiltrat wurde diese Ausscheidung für sich gewonnen und untersucht, in dem vergleichenden Versuch über die Zusammensetzung des Serums gekochter und ungekochter Milch aus der Differenz im Kalk und Phosphorsäuregehalte beider berechnet, wobei zu bemerken ist, dafs die aus dem Serum verschwundenen Phosphorsäure- und Kalkmengen sich in einem solchen Verhältnis zu einander befinden, wie in unlöslichen Calciumphosphatverbindungen.

Veränderung der Milch durch Zusatz von Basen oder Säuren:

Versetzt man Thonzellenfiltrat tropfenweise mit verdünnter Natronlauge, so entsteht ein Niederschlag, welcher abfiltriert sich als aus Calciumphosphat bestehend erweist. Die Menge dieses Niederschlages hängt von der Menge des zugesetzten Alkalis ab; sie wurde nicht bestimmt, da es eigentlich selbstverständlich ist,

dafs aus einer schwach sauren Lösung, welche Alkaliphosphat und Kalksalze enthält, auf Zusatz von Natronlauge unlösliches Calciumphosphat ausfällt. Da, wie gezeigt wurde, beim Kochen der Milch selbst die Bildung unlöslichen Calciumphosphats ebenso vor sich geht, wie beim Kochen des Serums allein, so kann nach Analogie angenommen werden, dafs ebenso wie beim Serum auch beim Versetzen der Milch mit Alkali unlösliches Calciumphosphat aus bis dahin gelösten Phosphaten und Kalksalzen gebildet wird.

Die Wirkung eines Säurezusatzes zur Milch wurde schon früher mit Rücksicht auf eine andere Frage besprochen, es wurde dort (S. 383) gezeigt, dafs sowohl Kohlensäure als Essigsäure das in der Milch suspendierte Kalkphosphat zu lösen vermögen, und dafs dem entsprechend eine Anreicherung der Milch an gelösten Kalksalzen stattfinde. Durch Einleiten von Kohlensäure in die Milch wurde der Gehalt der letzteren an löslichen Kalksalzen pro 100 ccm in einer 12—40 mg Calciumoxyd entsprechenden Menge erhöht. Durch Zunahme der Acidität der Milch von 3,5 auf 8,5 wurde die Menge des gelösten Calciumoxydes pro 100 ccm Milch um 42 und durch Erhöhung der Acidität auf 11,0 um 74 mg vermehrt.

Die Veränderungen, welche die Milch in Bezug auf ihre Salze erleidet, bestehen nach vorstehendem also darin,

dafs beim *Kochen* der Milch oder nach *Zusatz eines Alkalis* der Gehalt des Serums an löslichen Kalksalzen *vermindert* wird, indem unlösliches Calciumphosphat ausgefällt wird;

dafs bei einem Säurezusatz resp. Einleiten von Kohlensäure in die Milch der Gehalt des Serums an löslichen Kalksalzen *vermehrt* wird, indem in der Milch suspendiert vorhandenes unlösliches Calciumphosphat gelöst wird.

Man kann nun in Bezug auf die hier aufgeworfene Frage und im Hinblick auf die Thatsache, dafs für das Zustandekommen der Labwirkung die im Serum gelösten Kalksalze eine notwendige Bedingung sind, während, wie früher nachgewiesen wurde, das in der Milch suspendierte unlösliche Kalkphosphat sich an dem Vorgange der Gerinnung der Milch durch Lab nicht beteiligt, folgende Schlufsfolgerungen ziehen.

1. Beim Kochen der Milch wird der Gehalt derselben an für die Labwirkung notwendigen *gelösten Kalksalzen verringert*, der

Gehalt der Milch an suspendiertem unlöslichen und für den Gerinnungsprozefs bedeutungslosen Calciumphosphat vermehrt; die *Verringerung* oder *Aufhebung* des Gerinnungsvermögens der Milch durch Kochen ist eine Folge des *verminderten* Gehalts der Milch an *löslichen Kalksalzen.*

2. Durch Alkalizusatz zur Milch resp. durch Verminderung der Acidität der Milch wird der Gehalt der letzeren an *löslichen Kalksalzen vermindert*; *die Verringerung* der Gerinnungsfähigkeit der Milch durch diesen Zusatz ist eine Folge des *verminderten* Gehaltes der Milch an *löslichen Kalksalzen.*

3. Durch einen Säurezusatz zur Milch, resp. durch Erhöhung der Acidität der Milch und durch Einleiten von Kohlensäure in die Milch wird der Gehalt der letzteren an *löslichen Kalksalzen vermehrt,* die *gesteigerte* Gerinnungsfähigkeit so behandelter Milch ist eine Folge des *vermehrten* Gehaltes derselben an *gelösten Kalksalzen.*

Wenn obige Folgerungen richtig sind und die günstige Einwirkung höherer Acidität der Milch auf den Verlauf des Gerinnungsvorgangs nicht etwa eine spezifische Wirkung auf die Fermentthätigkeit selbst ist (wie ja auch z. B. Pepsin- und Diastasewirkung ein Aciditätsoptimum haben), so mufs die durch einen Säurezusatz erzielte Nebenwirkung — die Vermehrung löslicher Kalksalze — von der direkten Wirkung der Aciditätssteigerung getrennt den gleichen Effekt äufsern, wie beide Wirkungen zusammen, d. h. es mufs eine Vermehrung der löslichen Kalksalze der Milch ohne Aciditätsänderung den gleichen Effekt der Labeinwirkung gegenüber zeigen, wie ein Säurezusatz zur Milch.

Hammarsten zeigte, dafs eine durch Verdünnung mit Wasser gerinnungsunfähig gemachte Milch durch einen Zusatz von Chlorcalcium wieder Gerinnungsfähigkeit erhielt; dafs die Gerinnung einer solchen Milch um so rascher eintrat, je mehr — bis zu einer gewissen Grenze — Chlorcalcium die verdünnte Milch enthielt. Ebenso verhielt sich eine reine, Calciumphosphat enthaltende Lösung von Kaseïn.

Das Gerinnungsunfähigwerden oder die verminderte Gerinnbarkeit einer mit Wasser verdünnten Milch ist ein anderer Fall, als wenn Milch durch Kochen gerinnungsunfähig wird, oder durch Alkalizusatz eine Verringerung der Gerinnungsfähigkeit erleidet.

Im ersteren Falle wird das Verhältnis von Kaseïn zu gelösten Salzen nicht geändert; es wird eher die auf 1 Teil Kaseïn treffende Menge löslicher Kalksalze durch den Wasserzusatz vermehrt, wie die Aciditätsbestimmungen mit verdünnter Milch ergaben und aus der nicht völligen Unlöslichkeit des in der Milch suspendierten Calciumphosphats von vornherein anzunehmen ist. Durch Kochen der Milch oder Alkalizusatz zu derselben wird hingegen das Verhältnis von Kaseïn zu löslichen Kalksalzen in der Richtung verändert, daſs die auf 1 Teil Kaseïn treffende Menge gelöster Kalksalze verringert wird.

Es ergiebt sich aber doch aus den Hammarstenschen Versuchen, daſs eine Vermehrung der löslichen Kalksalze an und für sich die Gerinnungsfähigkeit der Milch begünstigt; solch ein begünstigender Einfluſs der Vermehrung der löslichen Kalksalze ist demnach auch bei unverdünnter Milch zu erwarten, was denn auch die folgenden Versuche darthun:

Milch von der Acidität 3,0 gerann

ohne Zusatz in	$12^1/_2$ Minuten
mit Zusatz von 5 mg CaO (= 10 mg $CaCl_2$) in	$9^1/_4$ „
„ 10 „	$7^1/_2$ „
„ 15 „	6 „

Dieselbe Milch durch Zusatz von 2 ccm $^1/_4$ Normal-Natronlauge zu 100 ccm Milch auf die Acidität 2,0 gebracht, gerann durch die gleiche Labmenge

ohne Zusatz in	59 Minuten
mit Zusatz von 5 mg CaO (= 10 mg $CaCl_2$)	43 „
„ 10 „	34 „
„ 15 „	24 „

Ein Chlorcalciumzusatz zu frischer unveränderter Milch beschleunigt also die Gerinnung durch Lab. Die verringerte Gerinnungsfähigkeit einer Milch, deren Acidität durch Alkalizusatz vermindert wird, wird durch Zusatz von Chlorcalcium wieder gesteigert. In beiden Fällen handelt es sich um die gerinnungsbeschleunigende Wirkung relativ sehr geringer Mengen zugesetzter Kalksalze, Mengen, die erheblich geringer sind, als jene, die z. B. durch Einleiten von Kohlensäure in die Milch in Lösung gehen (bis 45 mg pro 100 ccm Milch, S. 382). Neben den hier klar ge-

gelegten Beziehungen zwischen Acidität, Gehalt der Milch an löslichen Kalksalzen und Gerinnungsvermögen der Milch kann wohl noch eine spezifische Wirkung einer passenden Acidität auf den Verlauf des Gerinnungsprozesses bestehen.

Wie schon erwähnt, besitzt auch die Diastase ein Aciditätsoptimum, und ebenso wie letztere ist auch das Labferment schon gegen geringe Mengen alkalisch reagierender Stoffe sehr empfindlich; es kann deshalb ganz wohl in einer Milch von geringer Acidität, oder, was hier dasselbe ist, in einer Milch von höherer Alkalinität, der Vorstellung Ad. Mayers (siehe S. 426) entsprechend das Labferment während der Einwirkung auf solche Milch geschwächt werden, worin ein weiteres Moment für die Gerinnungsverzögerung liegen würde. Indes scheint dieser Einfluſs gegenüber jenem, der durch die Verminderung der löslichen Kalksalze bedingt ist, in allen Fällen sehr zurückzutreten, wo es sich nicht um stärkere, bei natürlicher Milch nicht vorkommende Alkalinitäten handelt. Letzteres wird der Fall sein, wenn eine Milch mit soviel Alkali versetzt wird, daſs dieselbe nach Phenolphtaleïnbeigabe eben schon schwach rötlich gefärbt wird. Eine solche Milch gerinnt, wie früher gezeigt wurde, nicht mehr durch Lab, auch wenn man zu derselben eine relativ sehr groſse Labmenge hinzusetzt. So z. B. konnte eine Milch, welche ursprünglich die Acidität 3,0 besaſs und durch Beimischung von 6 ccm 1/4 Normal-Natronlauge auf die Acidität 0,0 gebracht wurde, auch durch die 500 mal gröſsere Menge Lab, als für die ursprüngliche Milch erforderlich war — durch 50 mg Labpulver — nicht mehr zur Gerinnung gebracht werden. Hierbei darf aber nicht vergessen werden, daſs durch den Zusatz relativ so groſser Mengen Alkalis das Kaseïn Base aufnimmt (wie das gröſsere Basenverbindungsvermögen von Milch gegenüber dem des Thonzellenfiltrates zeigt), und in die basische Verbindung übergeht.

Daſs in einer Milch von der hier angegebenen Alkalinität ein Teil des zugesetzten Fermentes wirklich getötet wird, andererseits aber auch das Ausbleiben der Gerinnung nicht allein auf erfolgte Abtötung des Labs zurückzuführen ist, zeigt folgender Versuch.

100 ccm von der Acidität 3,0 gerannen in 2,7 Minuten,
100 „ „ „ „ 0,0 wurden nach 2,7 Minuten wieder auf die Acidität 3,0 gebracht und gerannen nach 16 Minuten.

Da an früherer Stelle der Thatsache Erwähnung geschah, dafs beim Vermischen einer neutral reagierenden Chlorcalciumlösung mit einer gegen Lackmus alkalisch reagierenden Lösung von Dinatriumphosphat ein sauer resp. amphoter reagierendes Gemisch entsteht, so könnte der die Labeinwirkung begünstigende Einflufs eines Chlorcalciumzusatzes zur Milch, als einer Dinatriumphosphat enthaltenden Lösung, auf eine etwaige Aciditätsvermehrung an sich zurückgeführt werden. Im Hinblicke hierauf sei mitgeteilt, dafs bei den hier in Betracht kommenden Mengen beider Agenzien eine wahrnehmbare Aciditätssteigerung der Milch nicht eintritt.

Der Sinn des Vorwurfs, welchen Schaffer[1]) ausspricht, dafs man „bisher die Wichtigkeit der Gegenwart einer Säure für die Labwirkung viel zu wenig betont habe", ist sehr schwer zu verstehen, denn Säuren sind ja immer in der Milch und zwar in ziemlich konstanten Mengen enthalten; aber gebunden an Basen in der Form von Salzen; freie Säuren aber, wie ja längst bekannt, in der frischen ungeronnenen Milch überhaupt nicht vorkommen, sondern nur saure Salze; aber auch diese sind in der Milch, wie die amphotere Reaktion der Milch anzeigt, immer vorhanden und wie die unveränderte Acidität gekochter Milch beweist, in gekochter nicht gerinnbarer Milch in nicht geringerer Menge, als in ungekochter gerinnbarer. Nachdem was hier vorgebracht wurde, wäre der Vorwurf viel gerechtfertigter, dafs man bisher dank der irrigen Annahme, die Gerinnung des Kaseïns sei an die Calciumphosphate geknüpft oder der Käsestoff sei eine chemische Verbindung von Kaseïn mit Calciumphosphat, die Bedeutung der löslichen Kalksalze des Serums für die Gerinnung der Milch durch Lab unterschätzt habe.

Die Wirkung eines Chlorcalciumzusatzes zu gekochter Milch wurde gleichzeitig in jenen Versuchen ermittelt, in welchen auch die Wirkung eines Phosphorsäurezusatzes festgestellt worden war. Die Resultate dieser Versuche seien hier mit Wiederholung der früher mitgeteilten Daten wie folgt mitgeteilt.

---

1) a. a. O.

Milch B natürliche Acidität 2,9.

100 ccm Milch + 4 mg Labpulver gelöst in 2 ccm destilliertem Wasser.

	Sofort nach dem Kochen Minuten	6 Stunden später Minuten	24 Stunden später geprüft Minuten
Milch ungekocht	1,5	—	—
„ gekocht	5,6	gerinnungsunfähig	
„ „ + 40 mg P_2O_5	4,5	6	10
„ „ + 20 „ CaO (= 40 mg $CaCl_2$)	2,0	2,5	2,5

Milch C, auf Acidität 3,5 gebracht.

Milch ungekocht	0,7	—	—
„ gekocht	9	12	23
„ „ + 40 mg P_2O_5	2,5	3,5	4,0
„ „ + 20 „ CaO (= 45 mg $CaCl_2$)	2,0	2,5	2,5

Eine andere Milch, von der natürlichen Acidität 3,0, war nach dem Kochen und mehrstündigem Stehen gerinnungsunfähig; in frischem Zustande gerann dieselbe mit 1 mg Labpulver (gelöst in 2 ccm Wasser) versetzt nach 5,5 Minuten.

100 ccm Milch gekocht (gerinnungsunfähig gemacht) mit Zusatz von
„ „ + 10 mg CaO in 20 Minuten
„ „ + 20 „ „ 9,5 „
„ „ + 40 „ „ 5,0 „
„ „ + 60 „ „ 3,0 „

In den früher mitgeteilten Versuchen über die Bildung von unlöslichem Kalkphosphat beim Kochen der Milch wurde dargelegt, dafs durch letzteren Vorgang der Gehalt der Milch an löslichen Kalksalzen um eine etwa 15 mg CaO pro 100 ccm entsprechende Menge verringert wird.

Im Versuch mit Milch B konnte durch den Zusatz eines löslichen Kalksalzes, entsprechend einer Menge = 20 mg pro 100 ccm, also nicht erheblich mehr, als in der Milch durch Kochen unlöslich gemacht wird, das ursprüngliche Gerinnungsvermögen der ungekochten Milch fast ganz wieder hergestellt werden (1,5—2 Min. Gerinnungsdauer).

Im Versuch mit Milch C wurde durch den gleichen Chlorcalciumzusatz zwar nicht das ursprüngliche Gerinnungsvermögen wieder ganz hergestellt, die Gerinnungsdauer aber bedeutend ab-

gekürzt, während andererseits der zuletzt mitgeteilte Versuch beweist, dafs schon ein geringer Zusatz eines löslichen Kalksalzes — 10 mg CaO — als jener Menge entspricht, welche durch Kochen aus dem Serum verschwindet, eine gerinnungsunfähig gewordene Milch wieder gerinnungsfähig gemacht werden kann. Wenn auch zugegeben werden mufs, dafs noch andere Veränderungen beim Kochen der Milch eintreten, welche den Gerinnungsprozefs durch Lab ungünstig beeinflussen, so ist doch durch die vorstehenden Versuche der Nachweis erbracht, dafs das Verschwinden des Gerinnungsvermögens gekochter Milch resp. die Abschwächung desselben in der Hauptsache und im wesentlichen darin beruht, dafs der Gehalt der Milch an löslichen Kalksalzen durch Bildung unlöslichen Kalkphosphates verringert wird.

Bei der Wiederherstellung des Gerinnungsvermögens gekochter Milch wirkt am geeignetsten ein Zusatz löslicher Kalksalze oder Einleiten von Kohlensäure, von welch letzterem Hilfsmittel Schaffer gezeigt hat, dafs seine gerinnungsbefördernde Wirkung sogar soweit geht, dafs gekochte Milch unter fortwährendem Kohlensäure-Einleiten rascher zur Gerinnung gebracht wird, als ungekochte Milch ohne Kohlensäurebehandlung, eine Angabe, die ich bestätigen kann.

Die Überlegenheit dieses Mittels gegenüber dem Zusatze anderer Säuren beruht darin, dafs durch Einleitung von Kohlensäure verhältnismäfsig grofse Mengen von dem in der Milch suspendierten Kalkphosphat gelöst werden und zwar bis etwa dreimal so viel Calciumoxyd (49 mg pro 100 ccm Milch), als in der Milch durch Kochen unlöslich gemacht wird, ohne dafs sonst eine wesentliche Änderung in der Milch durch die in grofsem Überschufs anwendbare Säure hervorgerufen wird. Andere Säuren lassen sich nicht in so grofsen Mengen anwenden, ohne die Eigenschaft der Milch auch sonst noch zu verändern — Gerinnung beim Kochen — und wirken, weil nur sehr verdünnt, nicht so lösend auf das durch Kochen schwer löslich gewordene Kalkphosphat der Milch. Demgemäfs beobachtet man auch bei Anwendung von Kohlensäure oder eines Zusatzes löslicher Kalksalze zur gekochten Milch, dafs die Eigenschaften des abgeschiedenen Käsestoffes in Bezug auf Konsistenz mehr jenen aus ungekochter Milch gleichen. Während das Gerinnsel aus gekochter und mit Phosphorsäure versetzter Milch flockig

ist, und sich erst nach längerem Stehen zu einer mehr oder weniger zusammenhängenden Masse zusammenballt, erhält man bei Einleiten von Kohlensäure in gekochte Milch oder bei einem Zusatz entsprechender Mengen löslicher Kalksalze ein fast normales, gallertartiges und zusammenhängendes Koagulum. — Ebenso wie Chlorcalcium verhält sich essigsaurer oder citronensaurer Kalk, die eine dem Calciumoxyd entsprechende Wirkung äufsern.

Verhandlungen des Verbandes landwirtschaftl. Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche im Hôtel „Kaiserhof" zu Bonn, am 15. September 1888.

Präsenzliste.

Mitglieder:

Prof. Dr. Th. Dietrich, *Marburg.*
Dr. B. Dietzell, *Augsburg.*
Prof. Dr. A. Emmerling, *Kiel.*
„ „ M. Fleischer, *Bremen.*
„ „ H. Fresenius, *Wiesbaedn.*
„ „ E. Heiden, *Pommritz.*
„ „ R. Heinrich, *Rostock.*
„ „ H. Hellriegel, *Bernburg.*
„ „ W. Hoffmeister, *Insterburg.*
Dr. G. Klien, *Königsberg i. P.*
Prof. Dr. U. Kreusler, *Poppelsdorf.*
Dr. C. Kreuzhage, *Hohenheim.*
Prof. Dr. G. Kühn, *Möckern.*
„ „ G. Liebscher, *Jena.*
„ „ M. Maercker, *Halle a/S.*
Dr. C. Müller, *Hildesheim.*
Prof. Dr. F. Nobbe, *Tharand.*
„ „ H. Schultze, *Braunschweig.*
„ „ M. Siewert, *Danzig.*
„ „ F. Soxhlet, *München.*
Dr. A. Stutzer, *Bonn.*
Prof. Dr. P. Wagner, *Darmstadt.*

Gäste:

Rgbes. v. Bemberg, *Flamersheim* General-Sekretär Dr. Müller, *Berlin*	als Vertreter des deutschen Landwirtschaftsrats.
Rgbes. v. Bemberg, *Flamersheim* General-Sekretär Dr. Havenstein, *Bonn*	als Vertreter des landw. Centralvereins f. d. Rheinprov.
Prof. Dr. Adolf Mayer, *Wageningen* Dr. Grete, *Zürich*	als aufserdeutsche Gäste.

Dr. A. Beutell, *Bonn.*
Dr. H. Immendorf, *Bonn.*
O. Reitmair, *Bonn.*
Dr. Br. Tacke, *Bonn.*
Dr. F. Voeller, *Bonn.*

Eröffnung der Sitzung um 10¼ Uhr durch Prof. Dr. Nobbe, *Tharand.*

Der Vorsitzende erklärt im Namen des Ausschusses den „Verband landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche"

nunmehr für konstituiert. Er begrüfst die anwesenden Mitglieder und Gäste und erstattet hierauf Bericht über die bisherige Entwickelung des Verbandes. Bis jetzt sind demselben 43 deutsche Versuchs-Stationen definitiv beigetreten; und zwar:

23 im Königreich Preufsen: *Insterburg, Königsberg i. P.* (landw. Vers.-Station), *Königsberg* (milchwirtschaftl. Institut), *Danzig, Dahme, Regenwalde, Eldena, Posen, Breslau, Halle a/S.* (landw. Vers.-Station), *Halle a/S.* (physiolog. Laboratorium d. Univ.), *Kiel* (landw. Vers.-Station), *Kiel* (Samen-Kontroll-Station), *Göttingen* (landw. Vers.-Station), *Göttingen* (Kontroll-Station), *Hildesheim, Ebstorf, Münster, Marburg, Wiesbaden, Geisenheim, Bonn, Poppesldorf;*

5 im Königreich Bayern: *München* (Central-Vers.-Station), *Augsburg, Würzburg, Speier, Triesdorf;*

3 im Königreich Sachsen: *Möckern, Pommritz, Tharand;*

2 im Grofsherzogtum Baden: *Karlsruhe* (landw. Vers.-Station), *Karlsruhe* (pflanzenphysiol. Vers.-Station);

2 im Herzogtum Anhalt: *Köthen, Bernburg;*

je *eine* im Königreich Württemberg: *Hohenheim;* Grofsherzogtum Hessen: *Darmstadt*; Grofsherzogtum *Oldenburg;* Herzogtum *Braunschweig;* Grofsherzogtum Mecklenburg-Schwerin: *Rostock;* Grofsherzogtum Sachsen-Weimar: *Jena;* Elsafs-Lothringen: *Rufach*; *Bremen.*

Die Neuwahl des Ausschusses wird bis zur Pause vertagt. Zu Schriftführern werden erwählt die unterzeichneten Dr. A. Beutell und Dr. B. Tacke, *Bonn.*

Zum zweiten Gegenstande der Tagesordnung übergehend: *Bestimmung der Phosphorsäure im Thomasphosphatmehl* erhält das Wort der Berichterstatter Dr. Carl Müller, *Hildesheim.*

Von seiten der von der konstituierenden Versammlung zu *Weimar* bestellten Kommission, welche am 5. Juli 1888 in *Göttingen* ihre Beratung gepflogen, wird das folgende Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure im Thomasphosphatmehl empfohlen.

10 g Substanz werden mit 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, bis sich einige Zeit weifse Dämpfe entwickelt haben.

Es kann dieses in einem trockenen $^1/_2$ l Kolben, der unter häufigem Umschwenken über dem Drahtnetze erhitzt wird, ge-

schehen, oder auch in einer Porzellanschale. Die Operation dauert nur etwa $^1/_4$ Stunde.

Die Flüssigkeit wird ohne Berücksichtigung des unlöslichen Rückstandes auf 500 ccm gebracht und filtriert.

Die durch Filtration geklärte Flüssigkeit trübt sich nach längerer Zeit durch sich ausscheidenden schwefelsauren Kalk wieder.

Man nehme daran indes keinen Anstand, auch wenn man davon in die zur weiteren Analyse benutzten 50 ccm der Lösung etwas bekommt, da das später hinzuzufügende citronensaure Ammoniak den Niederschlag leicht löst.

Zu 50 ccm der Lösung, entsprechend 1 g Substanz, werden 20 ccm Citronensäure-Lösung — 500 g Citronensäure im Liter — hinzugefügt, mit 10prozentigem Ammoniak nahezu neutralisiert und die hierdurch erwärmte Flüssigkeit abgekühlt. Hierauf werden 25 ccm der bekannten Chlormagnesium-Mischung hinzugefügt, bis zur entstehenden Trübung gerührt, $^1/_3$ des Volumens 10prozentiges Ammoniak hinzugesetzt und nochmals ca. Minuten gerührt. Statt des nacheinander erfolgenden Zusatzes von Citronensäure und Ammoniak kann man nach Prof. Maercker auch sogleich 100 ccm eines Gemisches von Citronensäure-Lösung und Ammoniak hinzufügen und nach kurzem Abkühlen mit Magnesiamischung fällen.

Die Lösung von Citronensäure in überschüssigem Ammoniak wird wie folgt bereitet.

1500 g Citronensäure werden mit Wasser zu 3 l gelöst und 5 l 24prozentiges Ammoniak, sowie 7 l Wasser hinzugefügt.

Sofern man dieses Gemisch zusetzt, ist darauf zu achten, dafs die Abkühlung nicht länger dauert, als die Flüssigkeit sich klar erhält. Nach den neuesten Beobachtungen erscheint indes die Abkühlung unnötig zu sein; man kann vielmehr ein Gemisch von Citronensäure, Ammoniak und Chlormagnesium-Lösung auf einmal zusetzen und den Niederschlag ausrühren.

Zum Ausrühren des Niederschlages kann man sich auch der von Dr. Stutzer angegebenen Rührmaschine oder der von Prof. Maercker vorgeschlagenen Schüttelmaschine bedienen. Auch soll nach Prof. Fleischer eine von Herrn F. Seyfert, Assistenten an der Moor-Versuchs-Station, eingerichtete Federfahne zum raschen Ausrühren besonders geeignet sein.

Die Filtration kann schon nach kurzem Stehen oder auch nach Verlauf längerer Zeit — z. B. über Nacht — erfolgen. In beiden Fällen erhält man die gleichen Resultate.

Die weitere Behandlung des Niederschlages ist die übliche.[1])

Neben dieser äufserst bequemen und richtige Ergebnisse liefernden Methode kann man sich — zumal in Streitfällen ist solches anzuraten — der langbewährten Molybdänmethode bedienen.

Bei der darauf folgenden Diskussion schlägt Prof. Maercker vor, anstatt des aufeinanderfolgenden Zusatzes von Citronensäure, Ammoniak und Magnesiamixtur zu 50 ccm der vorgeschriebenen Phosphorsäurelösung 100 ccm des von ihm vorgeschlagenen Gemisches (10 g Citronensäure enthaltend) und 25 ccm Magnesiamischung zuzufügen; zur Filtration empfiehlt er den Goochschen Tiegel mit durchlöchertem Boden unter Benutzung der Wasserstrahlpumpe und nach der Filtration 3 Minuten dauerndes Glühen im Roesslerschen Ofen. Bezüglich der Übereinstimmung der Citratmethode mit der Molybdänmethode und der Uranmethode bei Superphosphaten bestätigt Maercker die Angaben des Referenten.

Dr. Müller erläutert, wie der Filtriertiegel zweckmäfsigerweise hergerichtet und benutzt wird, wenn eine Wasserleitung mit niedrigem Druck verwendet werden mufs. Der Boden des Tiegels wird von aufsen nach innen fein durchlöchert, so dafs die Öffnungen auf der Innenseite einen Grat haben, auf den Boden des Tiegel wird eine dünne Asbestschicht gebracht. Darauf wird ein entsprechend geformtes Platinblech mit gröfseren Löchern gedeckt. Auf diese Weise wird das Fortschwemmen des Asbestes beim Aufgiefsen verhindert.

Prof. Kühn empfiehlt ebenfalls das Filtrieren nach Gooch und den Vorschlag von Müller.

Dr. Stutzer demonstriert hierauf das von ihm benutzte Rührwerk.

Ein Antrag Prof. Kühns zur Geschäftsordnung, dafs in Zukunft die Berichte der Kommissionen *mit Zahlenangaben* vor der Sitzung gedruckt und etwa 14 Tage vorher den Mitgliedern zugehen, damit dieselben sich eventuell durch eigene Versuche über die einschlägigen Ergebnisse informieren können, wird angenommen.

---

1) Die analytischen Belege, sowie die Anwendung der Citratmethode bei der Analyse der Superphosphate erfolgen in dem nächsten Hefte d. Z.

Prof. Maercker bemerkt, dafs der Goochsche Tiegel sich sehr gut bei Kalium- und Schwefelsäurebestimmungen anwenden lasse, dagegen ungeeignet sei für gelatinöse Niederschläge.

Prof. Kühn empfiehlt den von Maercker aus Turin bezogenen *Asbest.*

Prof. Emmerling konstatiert, dafs er nach der Molybdänmethode durchweg einige Zehntel Prozente weniger erhalten habe, als nach der Citratmethode, und kündigt weitere Versuche zur Aufklärung dieser Differenzen an.

Prof. Fresenius bestätigt die Ergebnisse, welche die Kommission gefunden hat. Die Molybdänmethode soll als Normalmethode beibehalten werden, namentlich als Kontrolle bei Schiedsanalysen. Er verliest ein Schreiben des Dr. Halenke an den Vorsitzenden, worin mitgeteilt wird, dafs nach seinen Erfahrungen die Übereinstimmung der Molybdän- und Citratmethode bei der Bestimmung der Phosphorsäure in wässerigen Lösungen der Superphosphate jeder Art, der salpetersauren Lösung der Knochenmehle, Thomasphosphatmehle (von welch letzteren er allerdings nur 2 Proben untersucht habe), sowie bei der Bestimmung der löslichen Phosphorsäure in den nach Wagner erhaltenen Lösungen nichts zu wünschen übrig lassen; es sei jedoch nach seinen Versuchen unthunlich, bereits nach 5 Minuten zu filtrieren, sondern ein 12-stündiges Stehenlassen nötig.

Prof. Fleischer hat ebenfalls vollständig übereinstimmende Resultate nach beiden Methoden erhalten.

Prof. Mayer äufsert Bedenken dagegen, für den gewöhnlichen Gebrauch die Citratmethode zu vereinbaren, während bei den Schiedsanalysen die Ergebnisse der Molybdänmethode mafsgebend sein sollen.

Dr. Dietzell betont die Notwendigkeit, eine bestimmte Konzentration des Ammoniaks genau einzuhalten.

Prof. Maercker erwidert gegenüber den Bedenken Prof. Mayers, dafs ein ähnliches Verhältnis, wie zwischen der Citrat- und Molybdänmethode, schon früher zwischen der letzteren und der Uranmethode bestanden habe.

Prof. Fresenius entgegnet in ähnlichem Sinne.

Reitmair fragt an, ob der Umstand, auf den schon andere aufmerksam gemacht haben, berücksichtigt sei, dafs in der schwefel-

sauren Lösung ca. 4 ccm ungelöster Gips enthalten sind, so dafs die Phosphorsäure nicht in 500, sondern in ungefähr 496 ccm gelöst sei.

Prof. Fresenius antwortet, dafs dieser Fehler als zu unbedeutend vernachlässigt werden könne, zumal die Methode doch eine konventionelle sei.

Dr. Grete erläutert seine neue Methode der Phosphorsäuretitration mittelst leimhaltiger Molybdänlösung.

Der Antrag der Kommission, dafs die Phosphorsäurebestimmung in Thomasphosphaten von nun an nach dem vereinbarten Citratverfahren ausgeführt werden soll, wird einstimmig angenommen.

Punkt 3. *Über die Bestimmung des Feinmehles in Thomasphosphatmehl.*

Berichterstatter: Prof. Dr. Fleischer, *Bremen.*

„Ich kann zu diesem Punkte der Tagesordnung mich kurz fassen. Es ist den Herren bekannt, dafs im Dezember 1886 seitens der Moor-Versuchs-Station den Vorständen der Deutschen Versuchs-Stationen eine Reihe von Vorschlägen unterbreitet worden ist, welche sich hauptsächlich auf die Bestimmung des Feinmehlgehalts des Thomasphosphatmehls richteten. Von dem überwiegenden Teil der Versuchs-Stationen wurden dieselben angenommen, und es ist wohl nicht zu leugnen, dafs unser gemeinsames Vorgehen nicht unwesentlich dazu beigetragen hat, den Handel mit diesem Material, welcher ja von Tag zu Tag einen gröfseren Umfang annimmt, auf eine solide Basis zu stellen. —

Dafs mit der von uns vorgeschlagenen Methode nicht unbefriedigende Resultate erzielt werden, wenn die verwendeten Proben gleichmäfsig sind, das Sieb den vorgeschriebenen Drahtabstand hat und die vorgeschriebene Schütteldauer inne gehalten wird, ist nicht blofs durch unsere Versuche in *Bremen,* sondern auch durch vergleichende Untersuchungen seitens verschiedener Stationen erwiesen. Wenn nichtsdestoweniger bisweilen grofse Abweichungen vorkommen, so sind diese nach unseren Erfahrungen fast immer auf die Ungleichmäfsigkeit der untersuchten Proben zurückzuführen. Ist doch oft genug eine und dieselbe Lieferung so ungleichmäfsig, dafs, je nachdem die Probe aus dem einen oder anderen Sack entnommen wurde, ein um viele Prozente verschiedener Feinmehlgehalt gefunden wird. Bei einer im vorigen

Jahre von uns — der kontrollierenden Stelle! — von einer renommierten Firma bezogenen Doppelladung Thomasphosphatmehl wurden Unterschiede von 61 pCt.! (89,7—28,4 pCt.) im Feinmehlgehalt der verschiedenen Säcke konstatiert. —

Aber auch abgesehen von solchen durch grobe Nachlässigkeit der Lieferanten herbeigeführten Differenzen kommen nicht selten Abweichungen zwischen verschiedenen Untersuchungsstellen vor, welche nicht der Ungleichmäfsigkeit der Proben zur Last zu legen sind. Solche Abweichungen können veranlafst werden durch die Beschaffenheit der von A. Kahl-*Hamburg* bezogenen Drahtgaze, durch die verschiedene Gröfse der Siebfläche und durch die verschiedene Art des Siebes. Auch bei sorgfältigster Herstellung des Drahtgewebes sind kleine Ungleichmäfsigkeiten nicht zu vermeiden. Wir besitzen 2 ganz gleiche Siebtrommeln, überspannt mit Drathgaze aus derselben Lieferung; die mit beiden Sieben erhaltenen Resultate differieren stets um rund $^1/_2$ pCt. —

Es scheint auch nicht unnötig, darauf aufmerksam zu machen, dafs das zarte Drahtgewebe einer sehr sorgsamen Behandlung bedarf. Eine kleine Drahtverschiebung kann natürlich eine nicht unerhebliche Verschiebung des Ergebnisses zur Folge haben. —

Dafs infolge längeren Gebrauches die Maschenweite sich verändert, beobachtete Herr Dr. Loges-*Kiel.* Derselbe teilt mir unterm 11. d. M. folgendes mit:

> „Eines unserer Siebe zeigte, als es in Gebrauch genommen wurde, einen mittleren Maschenabstand von 0,1543 mm. Nach ca. 1jährigem Gebrauch (ich schätze, dafs ca. 200 Absiebungen mit dem Siebe gemacht sind), ist die Maschenweite 0,1620 mm geworden. Unter dem Mikroskop läfst sich deutlich die Wirkung der scharfen Phosphatmehlsplitter an den Drähten erkennen. Wir sieben hier die Proben mit der Hand. Bei den heftigen Bewegungen einer Schüttelmaschine wird jedenfalls die Wirkung eine ungleich stärkere sein. Sollte sich dies bestätigen, so dürfte wohl diese neue Fehlerquelle Beachtung verdienen“

Ich bin zwar der Ansicht, dafs die hierdurch herbeigeführte Veränderung nicht allzusehr ins Gewicht fällt, da die beobachtete Maschenerweiterung nur 0,0024 qmm beträgt. Immerhin läfst diese Beobachtung im Verein mit der Empfindlichkeit des Gewebes eine zeitweilige Kontrolle des Siebes notwendig erscheinen. Eine solche Prüfung ist auch unerläfslich beim Bezug neuer Gaze. Sie kann

entweder durch ein geeignetes Mikrometer oder, bequemer noch, durch Vergleich mit einem Normalsieb vorgenommen werden.

Dafs der *Durchmesser der Siebtrommel* von Einflufs auf das Ergebnis sein kann, ist ja selbstverständlich, besonders bei kurz bemessener Schütteldauer. Seitens der Kommission wird vorgeschlagen, Siebflächen von nicht unter 20 cm Durchmesser zu verwenden. Es empfiehlt sicht nicht, den Durchmesser wesentlich zu vergröfsern, weil mit der Gröfse der Siebfläche auch die Empfindlichkeit des Siebes gegen äufsere Einflüsse und die Schwierigkeit der Kontrolle des Drahtabstandes wächst.

Endlich die *Art des Siebens.* In *Bremen* wird ein Schüttelwerk verwendet, welches sehr energische Bewegungen in senkrechter Richtung macht. — Vergleichende Untersuchungen haben gezeigt, dafs die hiermit erhaltenen Zahlen meist etwas höher ausfallen, als wenn mit der Hand teils vertikal, teils horizontal geschüttelt wird. Die Differenzen erreichten jedoch in keinem Fall 1 pCt. Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, dafs bei dem heftigen Schütteln eine weitere Zerkleinerung des Materials stattfindet. Um letzteres möglichst zu vermeiden, schlägt die Kommission vor, die Schütteldauer von $^1/_2$ Stunde auf $^1/_4$ Stunde zu ermäfsigen. —

Nach den Vorschlägen der Kommission würde mithin bei der Bestimmung des Feinheitsgrades in Thomasphosphatmehl wie folgt zu verfahren sein:

50 g Phosphatmehl [1] *werden in einem Sieb, dessen Siebfläche nicht unter 20 cm Durchmesser besitzt, und aus dem Drahtgewebe No. 100 von* Amandus Kahl-*Hamburg (glattes Gewebe) hergestellt ist, 15 Minuten lang mit der Hand oder in einem geeigneten Schüttelwerk geschüttelt.*

Die Differenz: 50 minus Gewicht des auf dem Siebe verbleibenden Rückstandes ist der Feinmehlgehalt.

In der Diskussion wünscht:

Prof. Soxhlet einen bestimmten Durchmesser für die Siebe angegeben. Dieser wird auf 20—30 cm festgesetzt.

Prof. Mayer macht darauf aufmerksam, dafs von manchen Fabrikanten angeblich Kahlsche Siebe No. 100 an Versuchs-

1) Enthält das Mehl gröbere Schlackenstücke, so empfiehlt es sich, nach den früheren Vorschlägen der Moor-Versuchs-Station, diese vorher abzusieben und ihr Gewicht nachher in Rechnung zu bringen.

Stationen verteilt werden, daſs die Maschenweite derselben jedoch nicht No. 100, sondern etwa No. 90 entspricht. Es ist daher nötig, jedes Sieb vor dem Gebrauche zu kontrollieren.

Dr. Hoffmeister hebt die Schwierigkeit der Entnahme einer wahren Mittelprobe hervor und empfiehlt diesen Umstand besonderer Beachtung.

Prof. Fresenius bestätigt die Mitteilungen des Prof. Mayer und rät zum direkten Bezug der Siebe von Kahl.

Die von Prof. Fleischer vorgeschlagene Methode der Bestimmung des Feinmehles im Thomasphosphatmehl (Schütteldauer 15 Minuten, auch für das Schütteln mit der Hand) wird von der Versammlung angenommen.

(Pause.)

Nach Wiedereröffnung der Sitzung wird zur Wahl des Ausschusses für die nächsten 3 Geschäftsjahre geschritten.

Gewählt sind: Henneberg, G. Kühn, Maercker, Nobbe, Soxhlet.

Prof. G. Kühn weist auf eine Lücke im § 3 des Statuts hin für den Fall, daſs ein in den Ausschuſs gewähltes Mitglied die Wahl ablehne und beantragt, daſs der Ausschuſs beauftragt werde, der nächsten Jahresversammlung einen Vorschlag zur Ergänzung dieses Paragraphen vorzulegen.

Der Antrag wird angenommen.

Auf Antrag von Prof. Maercker führt Prof. Nobbe, da der nicht vollzählig gegenwärtige neue Ausschuſs eine Wahl des Vorsitzenden und seines Stellvertreters vorzunehmen auſser stande ist, den Vorsitz weiter.[1])

Der Vorsitzende legt sodann die Rechnung für das Jahr 1887 und 1888 vor. Als Revisoren werden Prof. Schultze und Kreusler gewählt.

Der Jahresbeitrag der Mitglieder wird für 1888/89 auf 20 M festgesetzt.

Punkt 4. *Bestimmung des Gesamtstickstoffs in salpeterhaltigen Düngstoffen.*

Der Berichterstatter Dr. Stutzer, *Bonn,* weist zunächst darauf hin, daſs die bisher allein maſsgebend gewesene volumetrische

1) Der Ausschuſs hat später zum Vorsitzenden Prof. Dr. Nobbe-*Tharand,* zum Stellvertreter desselben Prof. Dr. Maercker-*Halle a. S.* gewählt.

Methode von DUMAS zur Bestimmung des Gesamtstickstoffes wegen ihrer umständlichen und zeitraubenden Ausführung sich nur einer geringen Beliebtheit bei Ausübung der Düngerkontrolle zu erfreuen gehabt habe. Später diente die Methode von RUFFLE, sowie das Xanthogenat-Verfahren nach GRETE und KÖNIG als Notbehelf bei solchen Düngstoffen, welche nur sehr wenig Nitratstickstoff enthielten. — Die epochemachende Arbeit von KJELDAHL, bezüglich der Umwandlung organischer N-Verbindungen in Ammoniak durch Kochen der Substanzen mit Schwefelsäure, gab Anlafs zu Versuchen, welche bezweckten, auch den Nitrat-Stickstoff nach einem ähnlichen Verfahren quantitativ in Ammoniak-Stickstoff umzuwandeln. Der erste dem dies mit Erfolg glückte, war JODLBAUR. Derselbe mischte die zu untersuchende Substanz mit Phenolschwefelsäure, amidierte das hierbei entstehende Nitrophenol durch Einwirkung von Zinkstaub und verwandelte das Amidophenol durch längeres Kochen mit Schwefelsäure in schwefelsaures Ammoniak und in sich verflüchtigende, kohlenstoffhaltige Zersetzungsprodukte. Bei dem Kochen mit Schwefelsäure wurden sonstige organische Stickstoff-Verbindungen, welche in dem ursprünglichen Untersuchungsmaterial vorhanden waren, gleichzeitig in schwefelsaures Ammoniak verwandelt.

Nach Ansicht der Kommission giebt dies Verfahren bei Untersuchung von Salpeter und salpeterhaltigen Mischdüngern recht zufriedenstellende Resultate; allerdings ist es erforderlich, unter etwas anderen Verhältnissen zu arbeiten, als sie von JODLBAUR vorgeschlagen sind. Man mufs einen gröfseren Überschufs von Phenol nehmen, und namentlich darauf achten, dafs die salpeterhaltige Substanz stets verdünnt und in möglichst fein verteiltem Zustande mit der Phenolschwefelsäure in Berührung kommt. Die Verdünnung geschieht am besten durch Verreiben mit gebranntem Gips. Um eine bessere Durchschnittsprobe der zu untersuchenden Substanz zu erhalten, kann man dabei in der Weise verfahren, dafs von Chilisalpeter 5 g mit 25 g Gips, oder von salpeterhaltigen Mischdüngern 5 g mit 10 g Gips in einer Reibschale innig verrieben, und von dieser Mischung je 3 g zum Aufschliefsen mit Phenolschwefelsäure verwendet werden (entsprechend $^1/_2$ g Chilisalpeter, oder 1 g des Mischdüngers). In vielen Fällen wird es indes auch genügen, dafs man von Chilisalpeter $^1/_2$ g, von Mischdünger 1 g direkt abwägt, dieses Quantum mit einer nicht gewogenen

Menge Gips verreibt, und in den zum Aufschliefsen zu benutzenden Kolben bringt.

Bei der Diskussion bestätigen Prof. Maercker und Prof. G. Kühn die Erfahrungen Dr. Stutzers inbetreff der Jodlbauerschen Methode; das Eintragen des Zinkstaubes mufs jedoch in sehr kleinen Mengen und unter Abkühlen erfolgen.

Prof. Soxhlet erklärt sich dagegen, eine gröfsere abgewogene Menge Substanz mit Gips zu mischen und davon einen Teil für die Analyse zu nehmen, da die Mischung, wenn die Resultate richtig sein sollen, eine sehr gleichmäfsige sein müsse.

Prof. G. Kühn erläutert, dafs es thatsächlich leicht möglich sei, gute Resultate auf die angegebene Art zu erhalten.

Prof. Siewert fragt an, wie sich bei der Destillation das Stofsen der kochenden Flüssigkeiten vermeiden läfst.

Dr. Stutzer will es einem jeden überlassen wissen, wie er das Mischen der Substanz mit Gips besorgen will. Ein Stofsen bei der Destillation habe er nicht bemerkt.

Prof. Soxhlet wünscht den Kommissionsantrag dahin abgeändert zu sehen, dafs die zur Analyse abgewogene Substanzmenge direkt mit Gips gemischt werde.

Prof. Kühn weist durch Zahlen nach, dafs bei der Mischung einer gröfseren Probe mit Gips übereinstimmende Ergebnisse nach Dumas und Kjeldahl erhalten worden sind. Im allgemeinen hält er es allerdings für sicherer, unmittelbar die zu analysierenden Proben mit Gips zu mischen.

Dr. Müller bestätigt die Übereinstimmung der Resultate, findet jedoch die Bedenken Prof. Soxhlets berechtigt und zieht vor, erst die zur Analyse abgewogene Probe mit Gips zu versetzen.

Dr. Stutzer formuliert den Antrag der Kommission unter Berücksichtigung der vorgeschlagenen Abänderungen in folgender einstimmig angenommenen Weise.

Vom fein zerriebenen Chilisalpeter wird $^1/_2$ g, von salpeterhaltigen Mischdüngern 1 g abgewogen, in einer Reibschale mit 2—3 g Gips innig gemengt, und die Mischung in den zum Aufschliefsen bestimmten Kolben gebracht. Es empfiehlt sich, nicht zu kleine Kolben zu verwenden, ungefähr von 350 ccm Rauminhalt. Die Mischung wird in dem Kolben mit 25 ccm Phenol-Schwefelsäure übergossen und durch leichtes Hin- und Herbewegen

mit derselben gemengt. Nach Verlauf von ungefähr 5 Minuten fügt man ganz *allmählich* und *unter Abkühlung* des Kolbens 2 bis 3 g Zinkstaub, sowie 2 Tropfen metallisches Quecksilber hinzu. Nun wird die Mischung gekocht, bis die Flüssigkeit nicht mehr gefärbt ist, nach dem Erkalten in den Destillationskolben übergespült, mit Natronlauge übersättigt, 25 ccm Schwefelkaliumlösung hinzugefügt und das Ammoniak abdestilliert.

Erforderliche Chemikalien:

1. *Phenol-Schwefelsäure.* 40 g Phenol (krystallisierte Carbolsäure) werden in reiner, konzentrierter Schwefelsäure (66^0 Bé) gelöst, und dann mit so viel Schwefelsäure verdünnt, dafs das Gesamtvolumen der Flüssigkeit 1 l beträgt.

2. *Gebrannter Gips,* fein gepulvert und frei von Stickstoff.

3. *Zinkstaub.* Derselbe mufs durch Auswaschen mit Wasser gereinigt und dann gut getrocknet werden.

4. Metallisches Quecksilber, Natronlauge, Schwefelkalium-Lösung (250 g zu 1 l) } wie bei der gewöhnlichen N-Bestimmung nach Kjeldahl gebräuchlich.

Punkt 5. *Methode der Fettbestimmung.*

Berichterstatter: Prof. Dr. Maercker, *Halle.*

„Die Anregung zur experimentellen Prüfung der Fettbestimmungsmethode durch die erwählte Kommission des Verbandes, in deren Namen ich Bericht zu erstatten habe, ist aus Differenzen hervorgegangen, welche sich bei der Untersuchung von *getrockneter Schlempe* ergeben hatten. Bei diesen Untersuchungen waren nämlich Ätherextraktmengen, welche zwischen 11 und 3 pCt. schwankten, gewonnen worden. Neuerdings sind ähnliche Differenzen auch beim Leinkuchen beobachtet worden, wo die Verhältnisse ganz eigentümlich liegen. Durch die in Göttingen am 6. Juli tagende Kommission des Verbandes wurde demgemäfs beschlossen, die Fettbestimmungsmethode in *Leinkuchen* und *getrockneter Schlempe* einer erneuten Prüfung zu unterwerfen und noch ein drittes Futtermittel, nämlich Erdnufsmehl zu diesen Versuchen heranzuziehen. Da es sich aus den Untersuchungen von Prof. Dr. H. Schultze-*Braunschweig* und L. Bühring, Versuchs-Station *Halle,* ergeben hatte, dafs die Ursache der Differenzen in der Anwendung der vor der Ätherextraktion entwässerten oder nicht

entwässerten Substanzen, sowie wasserfreien oder wasserhaltigen Äthers zu suchen war, so wurde bei Aufstellung des Versuchsplanes anheimgegeben, nach den hieraus erwachsenden Gesichtspunkten zu verfahren. Das Material zu diesen Untersuchungen wurde von dem Berichterstatter einer Anzahl Versuchs-Stationen übersendet, von denen diejenigen zu *Bonn*, *Braunschweig*, *Karlsruhe*, *Göttingen*, *Halle* und *München* ihren Bericht so zeitig eingesendet haben, dafs von den betreffenden Zahlen Gebrauch gemacht werden konnte. Aufserdem beteiligte sich Prof. Dr. SIEWERT-*Danzig* aus eigenem Antriebe an der betreffenden Untersuchung. Die gewonnenen Resultate lassen sich folgendermafsen zusammenfassen:

1. *Aus der getrockneten Schlempe wurde eine sehr erheblich niedrigere Ätherextraktmenge gewonnen, wenn die Extraktion aus bei 100° C. getrockneter Substanz mit vollkommen wasserfreiem (durch Natrium entwässerten) Äther ausgeführt wurde, als wenn man zur Extraktion lufttrockene Substanzen und wasserhaltigen Äther benutzte.*

Man erhielt folgende Mittelzahlen:

Aus getrockneter Substanz mit wasserfreiem Äther	2,99	pCt. Ätherextrakt
Aus lufttrockener Substanz mit wasserhaltigem Äther	10,31	,, ,,
Differenz	7,32	pCt. Ätherextrakt.

2. *Auch bei den anderen Futtermitteln wurde aus getrockneten Substanzen durch wasserfreien Äther bemerkbar weniger Ätherextrakt gewonnen, als aus lufttrockenen Substanzen mit wasserhaltigem Äther.*

	Leinkuchen	Erdnufsmehl
Aus getrockneter Substanz mit wasserfr. Äther	9,72 pCt.	8,43 Ätherextrakt
Aus lufttrockener Substanz m. wasserhalt. Äther	10,46 ,,	9,06 ,,
Differenz	0,74 pCt.	0,63 Ätherextrakt.

3. *Die bei der Extraktion mit wasserhaltigem Äther und wasserhaltigen Futtermitteln gegenüber derjenigen mit wasserfreiem Äther aus getrockneten Futtermitteln mehr gewonnenen Extraktmengen sind gröfstenteils Körper von saurer Reaktion, in Wasser vollkommen löslich und nicht als Fette oder höhere Fettsäuren anzusprechen.*

In Göttingen und Halle bestimmte man die Acidität der gewonnenen Extrakte durch $^1/_{10}$ Normalnatron und erhielt hierbei folgende Resultate bei der getrockneten Schlempe:

Göttingen.

Die Ätherextraktmenge betrug:

9,09	pCt. und gebrauchte zur Neutralisation	14.8	ccm	Normalnatronlauge,
4,11	„ „ „ „ „	4,9	„	„
2,68	„ „ „ „ „	2,0	„	„

Halle.

Die Ätherextraktmenge betrug:

11,42	pCt. und gebrauchte zur Neutralisation	8,2	ccm	Normalnatronlauge,
7,86	„ „ „ „ „	4,6	„	„
2,70	„ „ „ „ „	0,5	„	„

Prof. SCHULTZE-*Braunschweig* hat aus dem wässerigen Extrakt des Ätherextraktes durch Neutralisation mit kohlensaurem Zink mit Leichtigkeit wohlausgebildete Krystalle erhalten, welche nach ihren Eigenschaften als milchsaures Zink anzusprechen waren. Da die Schlempe stets milchsäurehaltig ist, so ist nicht daran zu zweifeln, dafs die bei der Extraktion mit wasserhaltigem Äther in Lösung gehende Milchsäure und vielleicht auch andere Gährungssäuren die Ursachen der Differenzen sind.[1])

Prof. SCHULTZE schüttelte die unter verschiedenen Verhältnissen gewonnenen Ätherextrakte mit Wasser aus und bestimmte, ebenso wie dies schon früher L. BÜHRING gethan hatte, den verbleibenden in Wasser unlöslichen Rückstand und erhielt hierbei Zahlen, welche mit denjenigen vollkommen übereinstimmten, welche er durch Extraktion der bei 100° getrockneten Schlempe mit vollkommen wasserfreiem Äther (ohne späteres Ausschütteln mit Wasser) gewonnen hatte.

Lufttrockene Substanz mit wasserhalt. Äther extrahiert	7,03 pCt. Extrakt, davon	2,50 pCt. in Wasser unlösl. Rückst.
34 pCt. wasserhalt. Substanz mit wasserfreiem Äther extrahiert . .	6,55 „ „ „	2,45 „ „ „ „ „
Über Schwefelsäure getrocknete Substanz mit wasserfreiem Äther extrahiert	2,65 „ „ „	2,30 „ „ „ „ „
Bei 100° getrockneter Substanz m. wasserfr. Äther extrahiert . .	2,30 „ „ „	— „ „ „ „ „

1) Dafs diese sich beim Trocknen zum Teil verflüchtigen, beweisen die durch die Versuchs-Station *Karlsruhe* erhaltenen Zahlen: ursprünglich 11,8 pCt. Ätherextrakt, bis zum konstanten Gewicht getrocknet 6,8 pCt.

4. *Bei sehr langer Extraktion wird aus der getrockneten Schlempe durch wasserhaltigen Äther erheblich mehr extrahiert, als bei kürzerer Extraktion, die unter diesen Verhältnissen gewonnene gröfsere Extraktmenge besteht aber gröfstenteils, wenn nicht ganz, aus Säuren (Milchsäure).*

Hierzu lieferte die Versuchs-Station *Göttingen* folgenden Beitrag für die getrocknete Schlempe:

	Ätherextrakt	
6—8 Stunden extrahiert	= 7,06 pCt.	= 10,5 ccm Normalnatronlauge
10—12 „ „	= 9,00 „	= 14,8 „ „

5. *Da der Leinkuchen trocknende, verharzende Fette enthält, so ist bei dem Vortrocknen desselben für die Fettbestimmung mit grofser Vorsicht zu verfahren, da bei Temperaturen über 100° C. auch in kurzer Zeit schon ein Verharzen und damit ein Unlöslichwerden der Fette in Äther eintritt.*

Hierüber wurden folgende Beobachtungen gemacht.

In Halle extrahierte man durch 5 tägiges Stehen über Schwefelsäure im Vakuum entwässerten Leinkuchen mit wasserfreiem Äther; bei Parallelversuchen trocknete man die Substanz ohne weitere Vorsichtsmafsregeln absichtlich in einem kleinen kupfernen Trockenkasten, wie solche in Laboratorien noch vielfach üblich sind. Die Temperatur war hierbei schwer zu regulieren und stieg zeitweise auf 110° C., es kann auch nicht dafür garantiert werden, dafs die Substanz durch Wärmeleitung von der kupfernen Unterlage nicht eine noch höhere Temperatur gehabt hat — kurz, es wurde absichtlich ohne Vorsichtsmafsregeln getrocknet und hierbei folgende Resultate erhalten:

Im Vakuum getrocknete Substanz	9,66 pCt. Ätherextrakt
6 Stunden im Trockenkasten	5,92 „ „
12 „ „ „	4,26 „ „

Ähnliche Resultate teilte Dr. Baessler-*Regenwalde* dem Berichterstatter in einem Separatabdruck der landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen aus einer demnächst erscheinenden Untersuchung „über die Fettbestimmung im Leinkuchen“ mit.

Im Vakuum getrocknet	7,69 pCt. Fett
6 Stunden bei 100° C. getrocknet	3,74 „ „
10 „ „ 105° „ „	2,56 „ „

Zu Dr. Baesslers Zahlen mufs bemerkt werden, dafs sie nicht

aus dem vom Berichterstatter gelieferten, sondern einem anderen Material stammten.

Es geht aus den angeführten Zahlen hervor, dafs unvorsichtiges Trocknen, wobei die Temperatur 100° überschritten wird, eine wesentliche Herabminderung der Ätherextraktmenge in Gefolge hat.

Dagegen geht aus den Untersuchungen der Kommission hervor, dafs vorsichtiges Trocknen in einem Trockenschrank, bei welchem sorgfältigst dafür gesorgt wurde, dafs die Temperatur 100° C. nicht überstieg, eine Herabminderung der Ätherextraktmenge nicht verursachte.

Zum Beweise mögen folgende Zahlen dienen:

Versuchs-Station Halle.

Im Vakuum getrocknete Substanz	9,66 pCt.	Ätherextrakt
Im Dampftrockenschrank bei 45—47° getrock. Substanz	9,59 „	„

Versuchs-Station München.

Im Vakuum bei 6 ,° C. getrocknete Substanz . . .	9,60 pCt.	Ätherextrakt
Bei 100° C. getrocknete Substanz	9,56 „	„

Es besteht somit keine Differenz zwischen der Ätherextraktmenge der vorsichtig bei 100° C. und im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur *(Halle)* und bei 60° C. *(München)* getrockneten Substanz.

Auch die übrigen Versuchs-Stationen erhielten bei vorsichtigem Trocknen im Trockenschrank richtige Resultate, nämlich:

Göttingen . .	9,82 pCt.	Ätherextrakt
Bonn	9,90 „	„

Es geht also aus diesen Zahlen hervor, dafs die kritischen Temperaturen für den Leinkuchen erst bei 100° C. beginnen, und dafs es wahrscheinlich zulässig ist, bei Temperaturen von 95 bis 99° C. den Leinkuchen zum Zweck der Fettbestimmung vorzutrocknen.

Dr. Baessler liefert in seiner schon oben erwähnten Untersuchung den Beweis, dafs die über 100° C. stattfindende Verharzung von einer Sauerstoffaufnahme, nachgewiesen durch eine eintretende Gewichtszunahme, verursacht wird, und schlägt deshalb vor, das Trocknen des Leinkuchens entweder im Vakuum über Schwefelsäure oder im trockenen Wasserstoffstrom bei 100° C. vorzunehmen, wobei man zweifellos richtige Resultate erhält. Es scheint indessen auch zulässig zu sein, einfach im Trockenschrank

vorzutrocknen, wenn man nur die nötige Vorsicht bei der Temperaturregulierung beobachtet und über einen wirklich brauchbaren Trockenschrank verfügt; als solche können besonders Dampftrockenschränke, oder die vorzügliche Konstruktion des Trockenschrankes von Lothar Meyer (zu beziehen vom Mechaniker E. Bühler-*Tübingen*) empfohlen werden.

Wie der Leinkuchen verhalten sich selbstverständlich alle anderen Ölkuchenarten mit trocknenden Ölen, z. B. wahrscheinlich der Mohnkuchen, und es sind hier die gleichen Vorsichtsmafsregeln anzuwenden.

6. *Endlich wurde auch noch geprüft, wie sich die durch Schwefelkohlenstoff unter denselben Verhältnissen zu gewinnenden Extraktmengen gegenüber den Ätherextrakten verhalten.*

Die vorliegenden Untersuchungen, welche durch die Versuchs-Stationen *Bonn* und *Halle* ausgeführt wurden, ergeben zunächst das Resultat, dafs man mit Schwefelkohlenstoff dieselben Extraktmengen wie mit Äther erhält, wenn man getrocknete Substanzen mit entwässertem Schwefelkohlenstoff extrahiert, z. B.

	Ätherextrakt pCt.	Schwefelkohlenstoffextrakt pCt.
Erdnufskuchen	8,43	8,39
Leinkuchen	9,90	9,94
getrocknete Schlempe	2.99	2,40

Die Zahlen stimmen bei Erdnufs- und Leinkuchen vollständig, bei der getrockneten Schlempe auf wenige Zehntel Prozente überein und dürften für die getrocknete Schlempe als die richtigeren anzusehen sein, welche übrigens auch sehr annähernd von einigen Versuchsanstellern gewonnen wurden (*Braunschweig* 2,30 pCt., *Göttingen* 2,68 pCt., *Halle* 2,70 pCt. Ätherextrakt).

An und für sich könnte man daher den Schwefelkohlenstoff sehr wohl zur Fettbestimmung in den Futtermitteln benutzen, aber die von einigen Seiten gehegte Hoffnung, dafs man hierbei das Vortrocknen der Futtermittel und das Entwässern des Schwefelkohlenstoffes umgehen könnte, hat sich nicht bestätigt, denn man erhielt bei den bezüglichen Versuchen in *Halle* und *Bonn* folgende Differenzen:

	Trocken-Subst. m. trckn. Schwefelkohlenstoff extrahiert	Lufttr. Substanzen m. Schwefelkohlenstoff extrahiert	Differenz
Erdnufskuchen . . .	8,39 pCt.	8,47 pCt.	0,08 pCt.
Leinkuchen . , . .	9,94 „	10,28 „	0,34 „
getrocknete Schlempe .	2,40 „	3,13 „	0,73 „

Bei der Schlempe ist begreiflicherweise der Unterschied am gröfsten, aber auch beim Erdnufs- und Leinkuchen existieren gewisse Differenzen, welche nicht zu vernachlässigen sind, und man kann deshalb das Trocknen der Substanzen nicht ersparen. Aufserdem ist das Arbeiten mit dem Schwefelkohlenstoff seines üblen Geruches wegen höchst unangenehm, so dafs keine Veranlassung für die Kommission vorlag, die Anwendung des Schwefelkohlenstoffes an Stelle des Äthers als Extraktionsmittel zu empfehlen.

Auf Grund der vorstehenden Darlegungen ist die Kommission zu folgenden Schlüssen gekommen:

1. Es ist unbedingt notwendig, die Futtermittel, in welchen die Fettbestimmung ausgeführt werden soll, vorzutrocknen; wegen der bei einzelnen Futtermitteln eintretenden Verharzung darf aber die Trockentemperatur keinesfalls 100° C. übersteigen; da ein 3stündiges Trocknen bei 95° C. eine genügende Entwässerung für die Zwecke der Fettbestimmung bietet, so schlägt die Kommission obige Zeit und Temperatur als allgemein einzuhaltende Regel vor. Beim Leinkuchen scheint die Ausführung weiterer Kontrollbestimmungen mit verschiedenem Material erwünscht, und es wird deshalb anheim gegeben, das Vortrocknen vorläufig im Wasserstoff- oder Leuchtgasstrom vorzunehmen.

2. Die Fettbestimmung erfolgt durch Extraktion mit Äther, welcher vollkommen entwässert (mit Natrium) und alkoholfrei sein mufs.

3. Wenn man Schwefelkohlenstoff als Extraktionsmittel verwendet, so mufs auch dieser wasserfrei und die zu extrahierende Substanz ebenfalls getrocknet sein.

(Die Anlagen, analytische Belege enthaltend, folgen am Schlufs des Protokolls.)

Prof. Kühn weist darauf hin, dafs es nicht genügt, zur Extraktion wasserfreie Extraktionsmittel anzuwenden, sondern dafs dieselben auch während des Extraktionsprozesses wasserfrei gehalten werden müssen. Er empfiehlt den Abschlufs des Kühlrohrs durch

ein Chlorcalciumrohr. Bei der Trocknung der Substanz im Wasserstoffstrom mufs vor der Erwärmung der zu trocknenden Substanz die Luft durch Wasserstoff aus dem Trockenapparat verdrängt werden. Um die Temperaturmessung möglichst genau auszuführen, wird ein Thermometer mit spiralförmigem Gefäfs in die Nähe der zu trocknenden Substanz gebracht.

Prof. Kühn hat bei Palmkernkuchen bei längerer Extraktion keine Zunahme des Ätherextraktes gefunden.

Der Kommissionsantrag wird zur Abstimmung gebracht und einstimmig angenommen.

Punkt 6. *Wert und Herstellung des Prefsfutters.*

Der Vorsitzende bringt zur Kenntnis der Versammlung, dafs von seiten des Direktoriums der „Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft“ zu Berlin ein Anschreiben ergangen sei, des Inhalts, die Deutsche Landwirtschafts-Gesellschaft beabsichtige, auf der nächstjährigen Ausstellung in *Magdeburg* Proben von Prefsfutter zur Schau zu bringen, von der weiter beabsichtigten Veranstaltung einer Konkurrenz zwischen den verschiedenen Verfahren der Prefsfutter- (Ensilage) Bereitung aber abzusehen, da die Erkennung und Wirkung des Prozesses selbst ungleich wichtiger sei, als die Auswahl des Verfahrens. In der Überzeugung, dafs die Prüfung des Prefsfutterverfahrens und des Wertes des Prefsfutters durch Fütterungsversuche recht eigentlich Aufgabe der landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen sei, erbietet sich die Deutsche Landwirtschafts-Gesellschaft, einen Beitrag zu den Kosten des Verfahrens zu bewilligen, behält sich aber hierbei gewisse Rechte betreffs Aufstellung des Arbeitsplans, der Ausführung und endlich der Veröffentlichung der Resultate vor.

Auf Grund desfallsiger Rückfrage hat das Direktorium alsdann seine Absichten und Wünsche des näheren dahin erläutert:

„Es werden die Vertreter von zwei Verfahren der Prefsfutterbereitung in Anwendung gebracht, vielleicht als Vertreter der willkürlichen Pressung das von Blunt. Die Handhabung des Verfahrens sollte von in der Prefsfutterbereitung nicht unerfahrenen Leuten ausgeführt werden, da Normalprefsfutter hergestellt werden soll. Auch als Material sollte Durchschnittsmaterial und gutes Futter, also nicht Mais, Lupinen oder Abfälle genommen werden. Das Material ist sowohl im grünen, wie im auf landesübliche Weise gedörrten Zustande zu untersuchen, die Prefsfeimen selbst sind aufs sorgfältigste nach allen

Richtungen hin zu beobachten und, so oft es erforderlich scheint, chemisch zu untersuchen. Die Beschaffenheit der fertigen Feimen ist jedenfalls nach jeder Richtung hin festzustellen. Darauf sind vergleichende Futterversuche mit dem Prefsfutter und dem aus dem betr. Material gewonnenen Heu anzustellen. Wenn möglich sollen diese Versuche mit Vieh verschiedener Nutzung unternommen werden."

Dieses ungefähre Programm im einzelnen noch mit Sachverständigen zu beraten, ist das Direktorium der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft gern bereit. Die zunächst in Aussicht genommene Unterstützung dieser Versuche würde 250—500 Mark betragen.

Der Ausschufs des Verbandes hat die vorstehenden Zuschriften beraten, und seinen Darlegungen gemäfs erklärt die Versammlung sich dahin, dafs die Ausführung derartiger Versuche, deren Kosten allerdings nicht nach Hunderten, sondern Tausenden von Mark zu bemessen sind, an einer dazu ausgerüsteten Versuchs-Station sehr wünschenswert sei.

Punkt 7. Der Vorsitzende berichtet ferner, dafs von dem Ausschufs des „Kongresses Deutscher Landwirte", unter Überreichung des stenographischen Berichts der 19. Plenarversammlung des Kongresses zu *Berlin*, folgende auf Antrag des Herrn Grafen von *Schwerin-Löwitz* gefafste *Resolution* eingegangen ist:

„Der Kongrefs Deutscher Landwirte betrachtet die *Stickstofffrage*, d. h. die Frage, ob einzelne Pflanzen wirklich die Fähigkeit besitzen, ihren Stickstoffbedarf aus der Luft zu decken und somit stickstoffbereichernd zu wirken? als die wichtigste zur Zeit schwebende Frage auf dem Gebiete der Agrikulturwissenschaft.

Der Kongrefs bittet deshalb den Verband Deutscher Versuchs-Stationen, sich die Lösung dieser Frage in erster Linie angelegen sein zu lassen und das Ergebnis der bezüglichen Forschungen in dessen nächstjähriger Sitzung zur Kenntnis bringen zu wollen.

Der Vorstand wird beauftragt, den Verband Deutscher Versuchs-Stationen von dieser Resolution in Kenntnis zu setzen."

Die Versammlung erklärt ihre volle Zustimmung zu der Anschauung, welche der durch die Forschungen berufener Versuchs-Stationen angeregten „Stickstofffrage" eine sehr hohe wissenschaftliche und praktische Bedeutung beilegt. Ohne in die Rechte und Obliegenheiten der den einzelnen Versuchs-Stationen vorgesetzten Behörden oder Korporationen eingreifen zu können, erkennt sie es für wünschenswert, dafs diejenigen Versuchs-Stationen, welche in-

folge ihrer Ausstattung und Arbeitsrichtung dazu in der Lage sind, auch fernerhin dieser Angelegenheit ihr Interesse zuwenden.

Punkt 8. Es folgt ein Antrag von Prof. Heiden und G. Kühn betreffend die korrekte Bezeichnung der „Knochenmehle“ des Handels. Der Berichterstatter, Prof. Heiden, führt aus:

Bei der grofsen Verschiedenheit der Darstellungsart und demgemäfs auch der Beschaffenheit und Wirksamkeit der im Handel als „Knochenmehl“ bezeichneten Düngemittel erscheint es dringend wünschenswert, auf eine Bezeichnung derselben hinzuwirken, welche richtiger, als die bisher von den Fabrikanten zum Teil beliebte, die Beschaffenheit der Mehle zum Ausdruck bringt und namentlich erkennen läfst, ob dieselben blofs aus rohen oder bearbeiteten Knochen oder unter Zugabe von anderen Materialien gewonnen sind, wobei es gleichgültig erscheint, ob die Zugabe direkt oder durch ungenügende Reinigung, also durch Belassung von fremden Anhängseln (Hufen, Hörnern) bei dem zu verarbeitenden Knochenmaterial bewirkt wurde.

Demgemäfs wird vorgeschlagen zu unterscheiden:

I. Rohes, gestampftes Knochenmehl (aus rohen oder ausgekochten Knochen).

II. Gedämpfte Knochenmehle (aus gedämpften Knochen oder Knochenteilen),
  a) wenig entleimte (mit bis 6,5 pCt. Abtrennbarem),
  b) stark entleimte,
  c) entleimte mit stickstoffhaltigen Zusätzen.

III. Entfettete Knochenmehle,
  a) entfettete, unentleimte Knochenmehle (aus entfetteten ganzen Knochen).
  b) entfettete Knochenmehle (mit bis 8 pCt. Abtrennbarem),
  c) entfettete Knochenmehle mit stickstoffhaltigen Zusätzen.

IV. Gemachte Knochenmehle.

Motive.

Die jetzt im Handel vorkommenden Knochenmehle sind nach ihrer Herstellungsart von verschiedener Beschaffenheit und Zusammensetzung und infolgedessen auch von verschiedenem Werte.

Ein grofser Teil dieser Knochenmehle führt ferner entweder nicht die richtige, ihnen zukommende Bezeichnung, oder kann auf den Namen „reines Knochmehl" keinen Anspruch machen.

Bei der hohen Bedeutung, welche das Knochenmehl heute noch für mehrere Gegenden Deutschlands hat, erscheint es deshalb dringend geboten, für richtige Bezeichnung der verschiedenen Knochenmehle in der Art Sorge zu tragen, dafs der Käufer wisse, was er kauft. Es ist aus diesem Grunde erforderlich, zunächst festzustellen, was als „reines Knochenmehl" bezeichnet werden darf.

Als *„reines Knochenmehl"* ist nur dasjenige Mehl zu bezeichnen, welches aus fabrikmäfsig gereinigten Knochen oder Teilen derselben *ohne jede anderweitigen Zusätze und nur unter Entnahme von Fett und Leim* hergestellt ist.

Durch passende Zusätze zu der Benennung „Knochenmehl" ist dann weiter zu kennzeichnen, ob das Mehl aus ganzen Knochen oder nur aus Teilen derselben hergestellt wurde, und ob das Material behufs Entfettung oder Entleimung, bezw. zu beiden Zwecken besonderen Behandlungen unterworfen worden ist. Diese letztere Forderung erscheint um deswillen notwendig, weil die angeführten Umstände von wesentlicher Bedeutung für die Beurteilung der Kochenmehle sind.

Die im Handel vorkommenden, als „Knochenmehl" mit Recht oder Unrecht bezeichneten Düngemittel sind nach der Herstellungsart bezw. nach der für sie üblichen Benennung, wie folgt, zu klassifizieren.

1. *Gestampfte, rohe Knochenmehle,* hergestellt durch Stampfen roher, resp. gekochter Knochen; dieses Knochenmehl wird nur in verhältnismäfsig geringen Mengen fabriziert.

2. *Gedämpfte Knochenmehle.* Diese Knochenmehle sollen ihrer Bezeichnung nach aus Knochen oder Knochenteilen dargestellt sein, denen mehr oder weniger Fett und Leim, letzteres durch Behandlung mit gespannten Wasserdämpfen, entzogen ist.

Hiernach sollten nur zwei Sorten existieren, und zwar: a) wenig entleimte, b) stärker entleimte. Im Handel kommen aber vor:

a) wenig entleimte Knochenmehle mit 3—3$^{1}/_{2}$ pCt. Stickstoff und 22—24$^{6}/_{100}$ pCt. Phosphorsäure; leider ist die Menge dieser unter den Knochenmehlen, welche als gedämpfte bezeichnet werden, die geringere.

b) stark entleimte oder kurz entleimte Knochenmehle mit $1^1/_2$ bis 2 pCt. Stickstoff und 27 — 30 pCt. Phosphorsäure. Diese Knochenmehle sind durchaus empfehlenswerte Fabrikate für alle die Felder, denen man durch die Düngung vor allem Phosphorsäure zuführen will. Die Phosphorsäure in denselben ist durch das starke Dämpfen fast zur Hälfte citratlöslich.

c) scheinbar wenig entleimte Knochenmehle mit einem garantierten Gehalte von $3^1/_2$ pCt. Stickstoff und 21—22 pCt. Phosphorsäure. Von diesen Knochenmehlen ist ein grofser Teil keineswegs nur durch Zerkleinerung wenig entleimter Knochen oder Knochenteile, sondern in der Art hergestellt, dafs zu aus stark entleimtem Knochenmaterial dargestelltem Mehl einerseits Zusätze von Horn-, Blut-, Ledermehl, Leimkalk etc., andererseits aufser diesen event. noch Zusätze von Gips, Austernschalenmehl, Sand u. s. w. gemacht sind. Diese Mehle verdienen den Namen Knochenmehl, worunter der Landwirt stets nur aus Knochen oder Knochenteilen hergestelltes Mehl versteht, nicht mehr, noch viel weniger aber die Bezeichnung „reines Knochenmehl“, unter welcher sie noch recht oft im Handel vorkommen. Dieselben können richtig nur als Knochenmehl mit Zusätzen bezeichnet werden, wobei die Natur der Zusätze anzugeben ist, also z. B. „Knochenmehl mit stickstoffhaltigen Zusätzen“ etc. Dafs diese Knochenmehle den Wert von wirklich reinem Knochenmehl nicht haben, bedarf hier des Nachweises nicht.

3. *Entfettete, unentleimte Knochenmehle.* Diese Knochenmehle werden aus durch Benzin oder ähnlich wirkenden Mitteln entfetteten ganzen Knochen dargestellt und enthalten an Stickstoff $4^1/_2$ pCt. und an Phosphorsäure 22 pCt. Es sind dies zur Zeit die am meisten empfehlenswerten Knochenmehle.

4. *Rohe Knochenmehle.* Unter diesem Namen kommen zur Zeit im Handel auch die auf folgende Weise gewonnenen Knochenmehle vor. Die Knochen dienen zunächst zur Knochenschrot-Fabrikation, die Rückstände hiervon werden mit Benzin (u. a.) entfettet, die entfettete Masse wird zerkleinert und als rohes Knochenmehl verkauft. Dafs diesen Mehlen die unrichtige Bezeichnung „roh“ beigelegt wird, hat seinen Grund darin, dafs die Landwirte, nachdem sie mit den *sogenannten* gedämpften Mehlen vielfach schlechte Erfahrungen gemacht haben, wieder rohes Mehl anwenden

wollen, in dem Glauben, unter dieser Bezeichnung wirklich rohes Mehl, wie früher, zu erhalten. Den Namen rohes Knochenmehl kann das so dargestellte Mehl aber nicht führen, da es aus stark entfetteter Knochenmasse dargestellt ist und ihm daher das Hauptmerkmal des wirklich rohen Mehles fehlt.

Für die Wirkung dieser Mehle ist dies, um es gleich hier einzuschalten, kein Fehler, sondern ein Vorteil, da das Fett die Zersetzung der Knochen verlangsamt. Den Namen „rohes Mehl" darf es aber trotzdem nicht führen, da ihm derselbe nicht zukommt und zu Täuschungen Anlafs geben kann.

Diese Knochenmehle werden, wie angegeben, aus den Rückständen der Knochenschrot-Fabrikation dargestellt, somit aus den Knochenteilen, welche Schrot nicht hergeben. Es dienen also zur Darstellung derselben die weicheren Knochenteile, die den Knochen anhangenden Reste von Flechsen, Fleisch, Blut etc. (welch letztere nach Wegnahme des Schrotes auf eine geringere Knochenmasse konzentriert werden) und geringere Mengen der harten Knochen.

Bei der Fabrikation resultieren somit stickstoffreichere, phosphorsäureärmere Fabrikate. Der Stickstoffgehalt dieser Knochenmehle steigt bis 5, ja bis $5^1/_2$, und der Phosphorsäuregehalt beträgt 14—20, ja 21 pCt.

Enthalten nun wirklich rohe Mehle auch noch 18—20 pCt. Phosphorsäure, so steigt ihr Stickstoffgehalt doch nie bis 5, geschweige denn über 5 pCt. Die Chloroform-Probe beweist, dafs der Stickstoffgehalt dieser sog. rohen Mehle meistens nicht allein Knochenleimstickstoff ist.

Führten diese Knochenmehle den Namen Mehle aus entfetteten Knochenschrot-Rückständen oder einen ähnlich bezeichnenden — wenn wirklich Hufe und Hörner nicht mit zerkleinert wurden — so würde gegen diese Fabrikate nichts einzuwenden sein. Werden aber nicht nur anhängende Teile von Flechsen, Fleisch, Blut etc., sondern auch Hufe, Hörner etc. mit verarbeitet, so können sie nur als entfettete Mehle mit stickstoffhaltigen Zusätzen benannt werden. Für die Dünger-Wirkung ist es offenbar gleichgültig, ob diese fremden Bestandteile mit den Knochen zusammen vermahlen werden, oder ob das von ihnen hergestellte Mehl dem Knochenmehle nachträglich zugesetzt wird. Die ersteren Fabrikate könnten vielleicht der Kürze wegen als „entfettete" Knochenmehle in den Handel kommen.

Durch Mischung von entfetteten mit gedämpften Knochenmehlen werden weiterhin Knochenmehle hergestellt. Wie bereits bemerkt, haben wir in dem Chloroform ein Mittel, den Knochenstickstoff von dem aus anderen in den Knochenmehlen vorkommenden stickstoffhaltigen Körpern stammenden zu trennen, da Horn-, Blut-, Ledermehl, Leim u. dgl. leichter, das Knochenmehl selbst aber schwerer, als Chloroform, und so eine Trennung des eigentlichen Knochenmehles von den genannten Beimengungen leicht ausführbar ist.

Da kein Knochenmehl ganz in Chloroform untersinkt, sondern gewisse Mengen desselben stets oben schwimmen, weil vollständig von Flechsen, Fleisch etc. befreite Knochen nicht verwendet werden können, so ist, bevor man die Resultate des Chloroform für die Kritik verwenden kann, festzustellen, wie viel bei normalen Mehlen thatsächlich durch Chloroform abgetrennt werden kann. Im Pommritzer Laboratorium ist bis jetzt bei 183 Knochenmehlen die Chloroformprobe ausgeführt worden, wobei sich folgendes ergeben hat.

Die gestampften, rohen, die stark entleimten und die mit Benzin entfetteten unentleimten Knochenmehle enthalten weniger als 5 pCt. durch Chloroform Abtrennbares. Hieraus geht hervor, dafs bei reinem Knochenmehl als das Maximum des durch Chloroform Abtrennbaren sicher 5 pCt. hinzustellen sind. Unter den hier untersuchten, als gedämpft bezeichneten 96 Mehlen sind 22, die weniger als 5 pCt. Abtrennbares haben, 9, die im Mittel 5,5 und 8 mit im Mittel 6,5 pCt., während die übrigen über 7 bis über 23 pCt. enthielten. Das Abtrennbare hat im Mittel 12 pCt. Stickstoff. Wird der Stickstoff des Abtrennbaren mit 12 pCt. berechnet, so kommen Mehle vor, welche nur 0,32 pCt. Knochenleimstickstoff enthalten.

Bis jetzt ist von den Sächsischen im Verein mit anderen Versuchs-Stationen 5 pCt. als zulässiges Maxium des durch Chloroform Abtrennbaren betrachtet. Wenn man mit Rücksicht auf die verschiedene Beschaffenheit des Rohmaterials und die Verschiedenheit der Darstellung der Mehle das Maximum des Abtrennbaren bei noch als rein zu bezeichnenden derartigen Knochenmehlen auf 6,5 pCt. normieren wollte, so würde hiermit sicherlich die Grenze des Zulässigen erreicht sein. Es ergiebt sich dann, dafs von den

untersuchten 96 Knochenmehlen immerhin nur 39 als rein zu bezeichnen sind. Die Knochenmehle der bezeichneten Art, welche über 6,5 pCt. Abtrennbares enthalten, sind als „nicht rein" resp. als solche mit stickstoffhaltigen Zusätzen hinzustellen. In einzelnen Fällen wird der Sachverständige übrigens gewifs in die Lage kommen können, ein Mehl auch dann als unrein hinzustellen, wenn weniger als 6,5 pCt. Abtrennbares darin enthalten sind, und in solchen Fällen würde ihm natürlich unbenommen bleiben müssen, sein Gutachten in diesem Sinne abzugeben.

Was weiter die bisher als rohe im Handel vorkommenden Knochenmehle anbetrifft, für welche die Bezeichnung „entfettet" vorgeschlagen ist, so ist bei diesen das Maximum des durch Chloroform Abtrennbaren etwas höher zu normieren, da die Art der Darstellung dafür spricht.

Von 65 untersuchten derartigen Knochenmehlen enthielten nur

6	weniger	als	5	pCt. Abtrennbares
9	„	„	6	„ „
14	„	„	7	„ „
22	„	„	8	„ „

Es ist deshalb wohl angezeigt, bei diesen Knochenmehlen das Maximum etwas höher zu rücken, und werden deshalb 8 pCt. vorgeschlagen. Höher als 8 pCt. zu gehen, erscheint indessen nicht notwendig und auch nicht zweckmäfsig. Die entfetteten Knochenmehle, welche mehr als 8 pCt. Abtrennbares enthalten, sind als „entfettete Knochenmehle mit stickstoffhaltigen Zusätzen" zu bezeichnen.

Alle anderen Knochenmehle, welche in die bisher aufgeführten Kategorien nicht passen, mögen dieselben als gedämpft oder roh benannt sein, haben den Namen „gemachte" Fabrikate zu erhalten.

Als Anhang erlaube ich mir einen Auszug aus der Zusammenstellung der wichtigsten Zahlen der hier ausgeführten für die Bearbeitung des Obigen als Grundlage benutzten Knochenmehl-Analysen zu geben.

Zahl der Analysen fürs Mittel	Phosphorsäure pCt.	Stickstoff pCt.	Durch Chloroform Abtrennbares pCt.	Sand pCt.	Stickstoff des durch Chloroform Abtrennbaren pCt.
I. Rohe gestampfte Knochenmehle.					
8	19,38	4,23	unter 5 pCt	2,42	—
II. a) Gedämpfte, wenig entleimte Knochenmehle.					
22	23,72	3,53	unter 5 pCt.	2,56	—
9	23,31	3,48	5,5	3,14	0,66
8	23,05	3,47	6,6	3,60	0,79
b) Stark entleimte Knochenmehle.					
4	28,94	1,82	unter 5 pCt. ca. 2 pCt.	1,86	—
c) Wenig entleimte Knochenmehle mit stickstoffhaltigen Zusätzen.					
13	22,52	3,60	7,4	3,58	0,88
8	22,67	3,74	8,8	3,41	1,02
9	21,67	3,82	9,4	4,21	1,13
7	21,00	3,87	10,4	4,48	1,25
3	22,97	3,33	11,3	3,01	1,35
3	22,32	3,47	12,7	2,52	1,53
2	21,37	3,88	13,4	6,17	1,61
1	19,41	4,02	14,0	3,00	1,68
1	21,52	3,34	16,8	3,21	2,01
1	21,50	2,91	17,6	4,00	2,11
3	21,21	3,37	19,6	2.05	2,35
1	22,18	3.70	23,2	1,16	2,79
1	20,79	2,77	20,4	2,42	2,45
III. a) Entfettete unentleimte Knochenmehle.					
2	22,46	4,73	4,7	1,50	—
b) Entfettete Knochenmehle.					
6	18,96	4,57	unter 5 pCt.	2,74	—
3	20,73	4,27	5,5	3,41	0,65
5	20,58	4,56	6,6	3,11	0,79
8	19,91	4,56	7,6	3,28	0,91

Zahl der Analysen fürs Mittel	Phosphorsäure pCt.	Stickstoff pCt.	Durch Chloroform Abtrennbares pCt.	Sand pCt.	Stickstoff des durch Chloroform Abtrennbaren pCt.
c) Entfettete Knochenmehle mit stickstoffhaltigen Zusätzen.					
9	18,97	4,62	8,4	3,61	1,00
7	18,59	4,72	9,6	3,91	1,16
2	18,13	4,53	10,5	6,24	1,26
6	18,81	4,95	11,4	3,21	1,37
2	18,50	5,33	12,7	3,31	1,52
3	17,12	5,32	13,5	5,28	1,63
7	16,35	4,97	14,5	5,77	1,74
2	14,71	4,86	16,7	8,08	2,00
2	14,66	5,20	17,3	6,70	2,08
1	14,68	5,54	19,1	9,84	2,30
2	17,91	4,58	21,2	7,87	2,55
IV. Gemachte Knochenmehle.					
12	18,23	3,69	9,2	5,96	1,01

An der Diskussion beteiligen sich die Professoren G. Kühn, Stutzer, Emmerling, Siewert. Auf Vorschlag von Stutzer wird der Antrag einer Kommission überwiesen, in welche durch Acclamation gewählt werden: Emmerling, Heiden, König, G. Kühn und Stutzer.

Punkt 9. Prof. Schultze fordert die Versammlung auf, zu der Frage der Vorbildung der Agrikulturchemiker Stellung zu nehmen.

Prof. Hellriegel wünscht, dafs gleichzeitig auch die Verbesserung der Stellung der Assistenten an den Versuchs-Stationen in Erwägung gezogen werde.

Auf Antrag von Prof. Kühn werden beide Vorschläge dem Ausschufs zur Bearbeitung überwiesen.

Schlufs der Sitzung 3 Uhr nachmittags.

Dr. B. Tacke. Dr. A. Beutell.

Anlagen zu Punkt 5 der Tagesordnung.

Anlage I. **Zusammenstellung der direkt vergleichbaren Zahlen.**

	Lufttrockene Substanz und wasserhaltiger Äther pCt.	Lufttrockene Substanz und wasserfreier Äther pCt.	Getrocknete Substanz mit wasserhaltigem Äther pCt.	Getrocknete Substanz mit wasserfreiem Äther pCt.	Im Vacuum getrocknete Substanz mit wasserhalt. Äther pCt.	Wassergesättigte Substanz m. wasserhaltigem Äther pCt.	Getrocknete Subst. mit wasserfreiem Schwefelkohlenstoff pCt.	Lufttrockene Substanz mit Schwefelkohlenstoff pCt.
				Erdnufskuchen.				
Halle . .	8,93	8,57	9,12	8,25	8,25	9,25	8,20	8,32
Göttingen	8,97	—	8,76	8,53	—	—	—	—
Bonn . .	9,53	9,08	9,54	8,57	—	—	8,58	8,61
München .	9,13	8,76	—	8,37	8,30	—	—	—
Mittel	9,06	8,80	9,14	8,43	8,28	9,25	8,39	8,47
				Leinkuchen.				
Halle . .	10,74	—	—	9,59	9,66	—	—	—
Göttingen	10,45	—	—	9,82	—	—	—	—
Bonn . .	10,81	10,36	9,63	9,90	—	—	9,94	10,28
München .	9,85	10,10	10,51	9,56	9,60	—	—	—
Mittel	10,46	10,23	10,07	9,72	9,63	—	9,94	10,28
				Getrocknete Schlempe.				
Halle . .	10,31	7,86	9,79	2,70	3,02	11,35	2,10	2,83
Göttingen	9,09	—	4,11	2,68	—	—	—	—
Bonn . .	11,54	9,79	8,67	3,60	—	—	2,70	3,42
Mittel	10,31	8,83	7,52	2,99	3,02	11,35	2,40	3,13

Anlage II. **Central-Versuchs-Station München.**

(Proben der Vers.-Station Halle.)

Angewendet 5 g Substanz; extrahiert im Heber-Extraktionsapparat; verwendet käuflicher Äther vom sp. Gew. 0,7215 bei 17,5° C.; und wasserfreier Äther, dargestellt durch Erhitzen des Äthers mit Natrium, bis keine Wasserstoffentwickelung mehr erfolgte: sp. Gew. 0,7188 bei 17,5° C. Das Extrakt wurde 1 Stde. lang bei 100° im Luftbad getrocknet. Es wurde so lange extrahiert, bis eine weitere 3stünd. Extraktion nicht mehr 0,2 pCt. Extrakt lieferte.

	Erdnufs		Leinkuchen		Schlempe	
	Stunden extrahiert	pCt. Extrakt	Stunden extrahiert	pCt. Extrakt	Stunden extrahiert	pCt. Extrakt
I. Lufttrockene Sub-Substanz mit käuflichem Äther.	3	8,56	3	9,66	3	8,30
	6	8,85	6	9,85	6	9,33
	9	9,13	—	—	9	9,98
					16	10,11
					22	11,56

	Erdnuſs		Leinkuchen		Schlempe	
	Stunden extrahiert	pCt. Extrakt	Stunden extrahiert	pCt. Extrakt	Stunden extrahiert	pCt. Extrakt
II. Lufttr. Substanz mit wasserfreiem Äther.	5 11	8,48 8,76	3 6	9,79 10,10	3 6 9 12	7,16 8,04 8,77 9,48
					noch nicht vollständig extrahiert.	
III. 1 St. bei 100° im Luftbad getrockn. Subst mit wasserfreiem Äther.	3 6	8,25 8,37	3 6	9,42 9,56	— —	— —
IV. 6 St. bei 60° C. im Vakuum getrockn. Subst. mit wasserfr. Äther.	3 6	8,22 8,30	3 6	9,40 9,60	— —	— —
V. 6 St. bei 100° im Luftbad getr. Subst. mit wasserfreiem Äther.	6 9 12	8,02 8,56 8,70	6 9 12	9,46 9,83 10,05	— 9 —	— 2,58 —

Trockensubstanzbestimmungen im Luftbad bei 100° C.

	Stunden getrockn.	pCt. Gewichtsverlust	Stunden getrockn.	pCt. Gewichtsverlust	Stunden getrockn.	pCt. Gewichtsverlust
	3 5	9,39 9,58	3 5	10,51 10,61	3 5 10	10,83 10,96 11,02

Bei Erdnuſs- und Leinkuchen scheint die Extraktion der lufttrockenen Substanz mit käuflichem, reinen Äther zu keinem Anstand Anlaſs zu geben, vielmehr die relativ richtigsten Resultate zu liefern. Bei getrockneter Schlempe vielleicht nur bei Maisschlempe) besteht das Ätherextrakt zum ansehnlichen Teil aus, in Wasser löslichem, Nichtfett. Das getrocknete Extrakt scheidet sich in zwei Schichten; während des Trocknens des Extraktes raucht das Kölbchen; das Extrakt, mit Wasser erhitzt, liefert stark sauer reagierende Dämpfe.

SOXHLET.

Anlage III. **Versuchs-Station Göttingen.**

Vorbemerkungen: Die verschiedenen Ätherextrakte sind nach dem Trocknen und Wägen mit säurefreiem Äther aufgenommen und mit annähernd $^1/_{10}$ normal Kalilauge austitriert. (In der Tabelle auf $^1/_{10}$ normal Kalilauge umgerechnet; Indikator: Phenolphtaleïn.)

Das Trocknen der Futtermittel ist stets bei ca. 96° erfolgt.

Zur Extraktion stets 5 g verwandt; Extraktionsapparat: modifizierter SOXHLET'scher Apparat.

Getrocknete Schlempe.

Extraktionsdauer		Fett	pCt.	Verbraucht $^1/_{10}$ normal Kalilauge ccm	
Extraktionsdauer 6—8 Stunden	Substanz nicht getrocknet; gewöhnl. Äther	6,96 7,16	7,06	10,7 10,4	10,5
	Substanz getrocknet; gewöhnl. Äther	3,30 3,38	3,34	4,6 4,5	4,5
	Substanz getrocknet; wasserfr. Äther	2,31 2,40	2,35	0,7 0,7	0,7
Extraktionsdauer 10—12 Stunden	Substanz nicht getrocknet; gewöhnl. Äther	8,69 9,04 9,81 8,77	9,09	14,0 15,3 15,6 14,5	14,8
	Substanz getrocknet; gewöhnl. Äther	4,19 4,04	4,11	4,9 4,9	4,9
	Substanz getrocknet; wasserfr. Äther	2,67 2,69	2,68	1,9 2,1	2,0

Leinkuchen.

Extraktionsdauer		Fett	pCt.	Verbraucht $^1/_{10}$ normal Kalilauge ccm	
Extraktionsdauer 6—8 Stunden	Substanz nicht getrocknet; gewöhnl. Äther	10,41 10,44	10,42	0,3 0,2	0,25
	Substanz getrocknet; gewöhnl. Äther	9,54 9,62	9,58	1,2 1,0	1,1
	Substanz getrocknet; wasserfr. Äther	9,81 9,76	9,79	1,35 1,45	1,4
Extraktionsdauer 10—12 Stund.	Substanz nicht getrocknet; gewöhnl. Äther	10.46 10,45	10,45	0,5 0,8	0,65
	Substanz getrocknet; gewöhnl. Äther	9,58 9,68	9,63	— —	—
	Substanz getrocknet; wasserfr. Äther	9,75 9,90	9,82	4,1 3,9	4,0

Erdnufskuchen.

Extraktionsdauer		Fett	pCt.	Verbraucht $^1/_{10}$ normal Kalilauge ccm	
Extraktionsdauer 6—8 Stunden.	Substanz nicht getrocknet; gewöhnl. Äther	8,84 8,87	8,90	— —	—
	Substanz getrocknet; gewöhnl. Äther	8,66 8,46	8,56	— —	—
	Substanz getrocknet; wasserfr. Äther	8,46 8,45	8,45	— —	—
Extraktionsdauer 10—12 Stund.	Substanz nicht getrocknet; gewöhnl. Äther	9,02 8,92	8,97	1,35 1,75	1,55
	Substanz getrocknet; gewöhnl. Äther	8,80 8,72	8,76	5,4 6,2	5,8
	Substanz getrocknet; wasserfr. Äther	8,54 8,52	8,53	10,5 10,2	10,35

Diese Zahlen scheinen folgendes anzudeuten:

1. Bei der „getrockneten Schlempe“ gehen bei Anwendung ungetrockneter Substanz und wasserhaltigen Äthers ziemlich bedeutende Mengen freier Säuren in den Ätherextrakt über. Diese Säuremengen nehmen successive ab, wenn man die Substanz trocknet, resp. auch noch wasserfreien Äther anwendet.

2. Umgekehrt scheint beim Leinkuchen und beim Erdnufskuchen (namentlich bei letzterem) mit dem Trocknen der Substanz bei höheren Wärmegraden eine Bildung freier Säuren Hand in Hand zu gehen.

Eine Bestätigung hierfür mufs jedoch bei der sehr geringen Zahl von Versuchen natürlich vorbehalten bleiben.

Göttingen, 4. August 1888. Dr. F. LEHMANN.

Anlage IV. **Versuchs-Station Braunschweig.**

	Getrocknete Schlempe pCt.	Mit Wasser extrahiert pCt.	Erdnufsmehl pCt.	Leinkuchen pCt.
Substanz getrocknet bei 100°, Äther wasserfrei, mit Chlorcalciumrohr	[1]) 2,30	—	8,23	9,85
Desgl.	2,25	—		
Substanz lufttrocken, ohne Chlorcalciumrohr, Äther wasserfrei, gewöhnliche Mohrerde . .	[4]) 3,48	—	8,60	a) 9,90 b) 9,85
Desgl. mit Chlorcalciumrohr . . .	3,43	—	—	
Substanz lufttrocken, Äther wasserhaltig, ohne Chlorcalciumrohr .	[6]) 7,03	2,50	9,28	11,03
Substanz getrocknet bei 100°, dann 4,0 anziehen (34 pCt. n. o.), Äther wasserfrei, ohne Chlorcalciumrohr	[5]) 6,55	2,45	8,65	
Desgl. (H_2O = 99 pCt.)	[3]) 2,83	—		
Substanz über Schwefelsäure getrocknet; Äther wasserfrei, mit Chlorcalciumrohr	[2]) 2,65	2,30		

Prof. Dr. H. SCHULTZE.

Anlage V. **Versuchs-Station Bonn.**

(Futtermittel-Proben von Halle.)

Erdnufskuchenmehl.

Extrahiert mit:	Substanz vorher getrocknet	Mittel	Substanz nicht getrocknet	Mittel
Äther, wasserfrei . .	8,60 8,59 8,52 8,57	8,57	8,94 9,20 9,09 9,10	9,08
do., wasserhaltig .	9,61 9,47	9,54	9,48 9,58	9,53
Schwefelkohlenstoff .	8,60 8,56	8,58	8,72 8,39 8,57 8,75	8,61

Leinkuchen.

Extrahiert mit:	Substanz vorher getrocknet	Mittel	Substanz nicht getrocknet	Mittel
Äther, wasserfrei . .	9,84 9,86 10,00 9,91	9,90	10,35 10,46 10,44 10,17	10,36
do., wasserhaltig .	10,61 10,51 10,40	10,51	10,72 10,92 10,80	10,81
Schwefelkohlenstoff .	9,91 (2mal) 9,95 10,05	9,94	10,23 10,09 10,13 10,43 10,50	10,28
Getrocknete Schlempe.				
Äther, wasserfrei . .	3,55 3,64	3,60	9,47 10,05 9,85	9,79
do., wasserhaltig .	9,25 7,93 8,82	8,67	11,46 11,62	11,54
Schwefelkohlenstoff .	2,66 2,73	2,70	3,36 3,47	3,42

Dr. A. STUTZER.

Anlage VI. **Versuchs-Station Danzig.**

Rübkuchen. Feinheit = 0,3—0,5 mm (Hülsen).

Extrakt erhalten nach	Feuchte Substanz und wasserhaltiger Äther a.	Von a. sind löslich in Schwefelkohlenstoff	Getrocknete Substanz und trockener Äther b.	Von b. sind löslich in Schwefelkohlenstoff	Feuchte Substanz und Schwefelkohlenstoff c.	Trockene Substanz und Schwefelkohlenstoff d.
2 Stunden	9,10	8,76	9,10	9,02	8,68	8,68
4 „	0,20	0,14	0,22	0,20	0,04	0,07
6 „	0,32	0,08	0,06	0,04	0,00	0,03
8 „	0,04	0,04	0,04	0,00	0,00	0,01
In Summa . . .	**9,66**	**9,02**	**9,42**	**9,26**	**8,72**	**8,79**
Vom Gesamtextrakt nach 2 Stunden	94,2	97,1	96,6	97,4	99,6	98,7
Menge d. Nichtfetts		0,64		0,16		
id. in pCt. des Gesamtextrakts .		6,62		1,70		
Leinkuchen. Feinheit 0,3—0,5 mm.						
2 Stunden	18,80	18,60	18,40	17,74	18,52	18,30
4 „	0,19	0,19	0,36	0,28	0,10	0,08
6 „	0,10	0,10	0,17	0,17	0,08	0,01
8 „	0,04	0,00	0,02	0,00	0,09	0,01
In Summa . . .	**19,13**	**18,89**	**18,95**	**18,18**	**18,79**	**18,40**
Vom Gesamtextrakt nach 2 Stunden	98,10	98,40	97,10	97,6	98,6	99,40
Menge d. Nichtfetts		0,24		0,77		
id. in pCt. des Gesamtextrakts .		1,25		4,07		

Erdnufskuchen. 0,2—0,3 mm.

Extrakt erhalten am	Feuchte Substanz und H_2O-haltiger Äther a.	Von a. sind löslich in CS_2	Trockene Substanz und H_3O-freier Äther b.	Von b. sind löslich in CS_2	Feuchte Substanz und CS_2 c.	Trockene Substanz und CS_2 d.
2 Stunden	10,18	9,68	10,04	9,34	9,48	9,40
4 „	0,18	0,03	0,46	0,07	0,04	0,02
6 „	0,24	0,04	0,06	0,06	0,02	0,00
8 „	0,04	0,01	0,12	0.05	0,02	0,00
In Summa . . .	10,64	9,76	10.78	9,52	9,56	9,42
Vom Gesamtextrakt nach 2 Stunden	95,7	99,2	93,1	98,1	99,1	99,8
Menge d. Nichtfetts		0,88		1,26		
id. in pCt. des Gesamtextrakts .		8,27		11,70		
Getrocknete Biertreber. Feinheit 0,2—0,3 mm.						
2 Stunden	7,75	7.44	7,41	7,39	7,32	6,20
4 „	0,15	0,30	0,16	0,20	0,02	0,08
6 „	0,09		0,20		0,02	0,04
8 „	0,04		0,12		0,08	0,04
In Summa . . .	8,03	7,74	7,89	7,59	7.44	6,36
Vom Gesamtextrakt nach 2 Stunden	96.5	96,1	93,9	97,4	98,4	97,5
Menge d. Nichtfetts		0,29		0,30		
id. in pCt. des Gesamtextrakts .		3,60		3.80		
Baumwollsamenkuchen. 0,2—0,3 mm.						
2 Stunden	9,12	9,02	9,06	8,92	8,88	8.54
4 „	0,18	0,06	0,26	0,12	0,08	0,08
6 „	0,02	0,02	0,04	0.07	0,02	0,00
8 „	0.06	0,01	0.38	0,08	0,20	0,01
In Summa . . .	9.38	9,11	9,74	9,14	9,18	8,63
Vom Gesamtextrakt nach 2 Stunden	97,2	99,0	93,0	97,6	96,7	99,0
Menge d. Nichtfetts		0,27		0,60		
id. in pCt. des Gesamtextrakts .		2,77		6,16		
Palmkernmehl. Feinheit 0,1—0,2 mm.						
2 Stunden	5,66	4,80	5,52	4,64	4,80	4,04
4 „	0.58	0.10	0,63	0,06	0,14	0,08
6 „	0,28	0,08	0,26	0,10	0,04	0,02
8 „	0,11	0,04	0,08	0,10	0,02	0.01
In Summa . . .	6,63	5,02	6,49	4,90	5,00	4,15
Vom Gesamtextrakt nach 2 Stunden	85,3	95,6	85,0	94,0	96,0	97,3
Menge d. Nichtfetts		1,61		1,59		
id. in pCt. des Gesamtextrakts .		7,67		9,55		

Feine Roggenkleie.

Extrakt erhalten nach	Feuchte Substanz und H_2O-haltiger Äther a.	Von a. sind löslich in CS_2	Trockene Substanz und H_2O-freier Äther b.	Von b. sind löslich in CS_2	Feuchte Substanz und CS_2 c.	Trockene Substanz und CS_2 d.
2 Stunden	3,16	**3,02**	3,08	**3,02**	**3,02**	2,94
4 „	0,24	0,09	0,24	0,08	0,10	0,10
6 „	0,04	0,02	0,04	0,01	0,00	0,06
8 „	0,20	0,07	0,26	0,08	0,12	0.00
In Summa . . .	**3,64**	**3,20**	**3,62**	**3,19**	**3,24**	3,10
Vom Gesamtextrakt nach 2 Stunden	86,8	94.4	85,1	94,6	93,2	95,0
Menge d. Nichtfetts		0,44		0,43		
id. in pCt. des Gesamtextrakts .		12,10		11,90		

Prof. Dr. M. SIEWERT.

Anlage VII. **Versuchs-Station Karlsruhe.**

Zu jeder Bestimmung wurden 5 g Substanz angewandt. Die Extraktion wurde in einem SOXHLET'schen Extraktionsapparat ausgeführt und dauerte **10** Stunden. Die ätherische Lösung wurde in einem (in der Weinanalyse gebräuchlichen) Glycerin-Gläschen eingedampft.

I. Erdnufskuchen. A. Der Erdnufskuchen, so wie er uns geschickt, ergab mit gewöhnlichem käuflichen Äther extrahiert einen Fettgehalt von a) 9,39, b) 9,42, c) 9,46 pCt. — B. Der Erdnufskuchen getrocknet und mit wasser- und alkoholfreiem Äther extrahiert ergab nur a) 8,06, b) 7,88 pCt. Fett (auf ursprüngliche wasserhaltige Substanz berechnet).

II. Schlempe. Der Wassergehalt derselben war 10,7 pCt. A. Je 5 g der wasserhalt. Schlempe ergaben mit käuflichem Äther extrahiert: 1. 0,582 g Ätherextrakt (= 11,64 pCt.), 2. 0,60 g (= 12 pCt.) Da die beiden Fettbestimmungen aufsergewöhnlich differierten, glaubte ich, dies den im Ätherextrakt mehr oder weniger vorhandenen flüchtigen Bestandteilen zuschreiben zu müssen und that beide Gläschen wieder in den Wassertrockenschrank. Nach mehrst. Trocknen hatte sich das Gewicht des gewonnenen Extraktes derartig vermindert (1. hatte um 0,08 g, 2. um 0,09 g abgenommen), dafs ich es für zweckmäfsig hielt, bis zum konst. Gewicht zu trocknen. Nach der 14. resp. 15. Wägung wurde dies erreicht. No. 1 enthielt dann nur noch 0,3349 g = 6,7 pCt. Ätherextrakt; No. 2 noch 0,3450 g = 6,9 pCt. — B. Je 5 g der Bierschlempe wurden getrocknet und mit wasser- und alkoholfreiem Äther 10 Stunden extrahiert. Nach dem Verdunsten des Äthers und halbstünd. Trocknen des Rückstandes im Wassertrockenschrank hatte No. 1 0,1822 g = 3,64 pCt. Ätherextrakt, No. 2 0,17 g = 3,4 pCt. Im Trockenschrank den Extrakt bis zum konstanten Gewicht getrocknet, wurde schliefslich gewogen bei No. 1 0,12 g = 2,4 pCt., No. 2 0,1147 g = 2,29 pCt. Extrakt. Die Prozentzahlen beziehen sich wie oben beim Erdnufskuchen immer auf wasserhaltige Substanz. Dr. A. ZOOSS (I. Assistent).

Anlage VIII. **Versuchs-Station Halle a. S.**

Bestimmungen ausgeführt durch L. Bühring.

	Getrocknet bei 95°			Getrocknet im Vakuum			Getrocknet bei 100° C.			Lufttrocken			Mit Wasser gesättigte Substanz			Fette getrocknet
	Wasser	Fett	1/10 ccm N Na	Wasser	Fett	1/10 ccm N Na	Wasser	Fett	1/10 ccm N Na		Fett	1/10 ccm N Na	Wasser-aufnahme	Fett	1/10 ccm N Na	
	pCt.	pCt.	ccm	pCt.	pCt.	ccm	pCt.	pCt.	ccm		pCt	ccm	pCt.	pCt.	ccm	
I. Extraktionen mit wasserfreiem Äther.																
Erdnufskuchen	8,89	8,25	1,0	7,74	8 25	1,0	9,95	7,96	0,24		8,57	0,9	10,26	9,20	0,8	4—5 Stunden bei 95—97°
Schlempe . . .	10,36	2,70	0,5	8,69	3,02	0,65	12,47	2,49	0,9		7,86	4,6	13,50	11,42	8,2	
Leinkuchen . .				8,63	9,66	0,2										
II. Extraktionen mit wasserhaltigem Äther.																
Erdnufskuchen	8,91	9,12	1,0	7,84	9,12	1,0	10,14	8,86	0,6		8,93	0,9	10,34	9,25	0,6	
Schlempe . . .	10,31	9,79	6,9	8,67	9,86	6,6	12,68	9,21	11,8		10,31	6,9	13,60	11,35	8,5	
Leinkuchen . .				8,64	10,74	0,5										
III. Extraktionen mit CS_2.																
	Getr. bei 95—97°															Fette getrocknet 2½—3 Stunden bei 95—97°
Erdnufskuchen	8,68	8,20	0,3													
Schlempe . . .	10,09	2,10	0,1													
Leinkuchen . .	9,63	9,62	0,6													
IV. Extraktionen mit wasserfreiem Äther.																
				Getrocknet bei 100°			Getr. bei 100—110°									
Leinkuchen . .																
6 Stunden . .				9,64	9,65	0,6	11,46	5,92	0,3							
12 " . .				9,58	9,59	0.4	12,21	4,26	0,2							

Über die Zusammensetzung der Knollen von Stachys tuberifera.

Von

Dr. ADOLF von PLANTA.

(Aus dem agrikultur-chem. Laboratorium des eidg. Polytechnikums Zürich.)

Stachys tuberifera (Naud.), eine neue Gemüsepflanze, stammt aus Japan und gehört zur Familie der Labiaten. Notizen über diese Pflanze fand ich nur in der Zeitschrift *„Humboldt"* von Dammer (Enke-*Stuttgart*) und zwar im Maiheft 1888, und in der „Chronique agricole et viticole du Canton de Vaud" von Dr. Dufour im Aprilheft 1888. — Nach der ersteren Zeitschrift wurde eine Knolle der Stachys in der Sitzung der Royal Horticultural Society zu London vom 3. Dezember 1887 vorgelegt. Nach einer Notiz in der Revue horticole vom Jahr 1885 wurde diese Pflanze von Dr. Bretschneider, dem damaligen Arzte der russischen Gesandtschaft in Peking, als von China herstammend an die Société d'Acclimatation in Paris gesandt. Naudin (Manuel d'Acclimatation 1887) spricht von ihr als von einer aus Japan, vielleicht auch aus China stammenden Art. Möglicherweise ist sie die in Japan unter dem Namen „Chorogi" kultivierte Stachys Sieboldi. — In Frankreich wird diese Knollenpflanze, als Stachys tuberifera, jetzt von Pailleux in *Crosnes* im grofsen kultiviert und unter dem Namen „Crosnes du Japon" in Menge auf den Pariser Markt gebracht. Die Knollen sind die verdickten unterirdischen Stengelausläufer. Sie erinnern nach obiger Zeitschrift im Geschmack an gekochte Kastanien. Dufour bezeichnet deren Geschmack nicht als sehr markiert und giebt an, er erinnere an denjenigen der Artischocken, Spargel und Scorzoneren. Die Zubereitung geschieht, wie diejenige der Kartoffeln, in mannigfacher Art. Alle Autoren stimmen darin

überein, es sei ein feines Gemüse, das durch Fruchtbarkeit die Kleinheit der Knollen ersetze. Diese sind nur 6—7 cm lang und 2 cm dick, nach beiden Enden sich zuspitzend. DUFOUR hat von einer einzigen Pflanze 330 Stück geerntet. Die Pflanze ist hart, gedeiht in jedem Boden, und haben laut Brief von Herrn BERTRAND in *Nyon* (Waadt) die Knollen bei einer Lufttemperatur von 17° Kälte im Boden gut überwintert.

Mein Material wurde mir von Herrn Prof. GASTON BONNIER in Paris zugeschickt, auf dessen Ansuchen hin ich auch die Arbeit ausgeführt habe. Dieses geschah im agrikulturchemischen Laboratorium des Herrn Prof. E. SCHULZE und unter seiner gefälligen Beihilfe.

Ich habe in der Litteratur nur eine Analyse dieser Knollen finden können und zwar diejenige in obiger Zeitschrift „Humboldt", die vom Herausgeber der Revue horticole, CARRIÈRE, publiziert worden ist. Der Analytiker ist nicht genannt.

Nach dieser Analyse haben die Knollen folgende Zusammensetzung:

Frische Knollen		Auf Trockensubsatnz berechnet
Stärke	17.80 pCt.	68,96 pCt.
Eiweißkörper	4,31 „	16,69 „
Fett	0,55 „	2,13 „
Holzfaser	1,34 „	5,19 „
Mineral. Bestandteile inkl. 0,28 Phosphorsäure	1,81 „	7,01 „
Wasser	74,19 „	
	100,00 pCt.	99,98 pCt.

Es sei hier schon erwähnt, daſs meine Untersuchungen in einem Punkte mit den Resultaten der vorstehenden Analyse durchaus nicht übereinstimmen; in den von mir analysierten Knollen fand ich nämlich *gar kein Stärkemehl* vor.

Qualitative Untersuchung.

Die über den qualitativen Befund im folgenden gemachten Mitteilungen müssen als *vorläufige* bezeichnet werden, denn das mir zur Verfügung stehende Knollenquantum war nicht groſs genug, um alle daraus abscheidbaren Bestandteile in einer zur genaueren Untersuchung ausreichenden Quantität darstellen zu können.

Nach Beschaffung neuen Materials sollen die noch vorhandenen Lücken ergänzt werden.

Wie andere Wurzelknollen, so haben auch diejenigen der Stachys tuberifera neben Eiweifsstoffen *Amide* in beträchtlicher Menge. Zur Gewinnung derselben schlug ich folgenden Weg ein: Der aus den zerkleinerten frischen Knollen durch Auspressen und Nachwaschen mit Wasser erhaltene Saft wurde mit Bleiessig versetzt, solange noch eine Fällung entstand. Die vom Bleiniederschlag abfiltrierte Flüssigkeit versetzte ich mit einer Solution von *salpetersaurem Quecksilberoxyd.* Es entstand ein starker weifser Niederschlag, welcher nach dem Abfiltrieren und Auswaschen in Wasser aufgerührt und mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Die vom Schwefelquecksilber abfiltrierte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak neutralisiert und sodann im Wasserbade bis zum dünnen Sirup verdunstet.[1]) Der letztere lieferte beim Stehen über konzentrierter Schwefelsäure eine krystallinische Ausscheidung. Dieselbe bestand aus zwei Substanzen, von denen die eine *leicht,* die andere *sehr schwer* im Wasser löslich war. Die letztere erwies sich als *Tyrosin.* Sie stimmte mit dieser Amidsäure im Aussehen überein, war löslich im Ammoniak und in Salzsäure und gab sowohl die Hoffmannsche wie die Piriasche Tyrosin-Reaktion. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure gab sie eine gelb gefärbte Lösung.[2])

Die neben dem Tyrosin erhaltene, leichter lösliche Substanz, welche durch Auflösen in kaltem Wasser, Eindampfen und Wiederlösen ohne Schwierigkeit vom Tyrosin getrennt werden konnte, ist wahrscheinlich Glutamin. Sie glich dem letzteren im Aussehen, wurde durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure unter Ammoniakbildung zerlegt und lieferte eine schwer lösliche blaue Kupferverbindung. Um über die Identität oder Nichtidentität mit Sicherheit entscheiden zu können, mufs die Beschaffung einer gröfseren Materialmenge abgewartet werden.

Eine sorgfältige mikrochemische Untersuchung der Knollen

---

1) Damit die Flüssigkeit nicht während des Eindampfens saure Reaktion annehme, wurde von Zeit zu Zeit etwas Ammoniumkarbonat zugesetzt.

2) Unterschied von *Ratanhin,* einem im Ratanhin-Extrakt vorkommenden Körper, welcher gleichfalls die Hoffmannsche und die Piriasche Reaktion giebt.

(welche Herr Prof. C. Cramer auszuführen die Güte hatte) ergab die gänzliche Abwesenheit von *Stärkemehl.* Dagegen fand sich in grofser Quantität ein dextrinartiges Kohlenhydrat vor. Die Abscheidung desselben gelang in folgender Weise:

Der durch successive Ausfällung mittelst Bleiessigs und salpetersauren Quecksilberoxyds (vergl. oben) gereinigte verdünnte Saft wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom gelösten Blei und Quecksilber befreit, dann mit Ammoniak neutralisiert und im Wasserbade zum dünnen Sirup eingedunstet. Der letztere wurde in Alkohol gegossen. Es entstand eine starke Fällung, welche sich nach einiger Zeit am Boden des Gefäfses als dunkel gefärbter Sirup ansammelte. Letzterer wurde nach dem Abgiefsen des Alkohols im Wasser gelöst, die Lösung mit Phosphorwolframsäure versetzt, solange dieses Reagens noch einen Niederschlag hervorbrachte. Das Filtrat von letzterem versetzte ich zur Entfernung der überschüssigen Phosphorwolframsäure mit Barytwasser, leitete dann Kohlensäure ein, dunstete die filtrierte Flüssigkeit im Wasserbade auf ein geringes Volumen ein, und gofs sie sodann in absoluten Alkohol. Es entstand eine weifse, flockige Fällung, welche dann abfiltriert, wieder in Wasser gelöst und noch einmal mit Alkohol gefällt wurde. Das so erhaltene Präzipitat bildete, nachdem es abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet worden war, eine rein weifse, leicht zerreibliche Substanz. Die wässerige Lösung derselben dreht die Ebene des polarisierten Lichts sehr stark nach rechts. Nach dem Erhitzen mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure reduzierte sie die Fehlingsche Lösung. Beim Erhitzen mit Salpetersäure lieferte sie *Schleimsäure* in sehr grofser Quantität.

Diese Thatsachen machen es höchst wahrscheinlich, dafs hier ein Galaktan vorliegt. Eine genauere Untersuchung desselben behalte ich mir vor. Allem Anscheine nach bilden die Knollen der Stachys tuberifera ein Material für die Darstellung eines Galactans, wie es besser kaum zu finden sein dürfte.

Quantitative Analyse.

Für die quantitative Analyse diente ein Teil der von Professor Bonnier mir gesandten Knollen. Dieselben wurden durch Waschen mit Wasser von anhangenden Unreinigkeiten befreit, dann in Schei-

ben geschnitten und in einem geräumigen Trockenschrank ausgetrocknet. Der Trockenrückstand wurde auf einer DREEFschen Mühle in ein sehr feines Pulver verwandelt. Ich liefs dasselbe an der Luft lufttrocken werden, dann wurde es in eine mit Kautschukstöpsel verschliefsbare Flasche gebracht. Abgewogene Mengen dieser lufttrockenen Substanz dienten zur Ausführung der einzelnen Bestimmungen. Die dabei erhaltenen Resultate wurden auf die Trockensubstanz umgerechnet.

Den *Gesamtstickstoff* bestimmte ich nach der Methode von KJELDAHL, den *Proteïnstickstoff* nach der von STUTZER gegebenen Vorschrift (wiederum unter Verwendung der KJELDAHLschen Methode). Den Gehalt an Proteïnstoffen berechnete ich durch Multiplikation des Proteïnstickstoffes mit 6,25. Mit dem gleichen Faktor wurde auch der *Nichtproteïnstickstoff* (gefunden durch Subtraktion des Proteïnstickstoffes vom Gesamtstickstoff) multipliziert und das Produkt als *Amidgehalt* der Knollen in Rechnung gestellt. Letzteres Verfahren schien in diesem Falle deshalb ein nicht ganz unberechtigtes zu sein, weil dem Anschein nach von Amiden vorzugsweise Glutamin (mit 19,17 pCt. N.) und Tyrosin (mit 7,73 pCt. N.) vorhanden waren (und zwar ersteres in gröfserer Quantität als letzteres). Immerhin aber kann die so berechnete Zahl nur als annähernd richtig betrachtet werden. Um den Gehalt an *Nukleïn* und anderen in Verdauungsflüssigkeit unlöslichen Stickstoffverbindungen zu ermitteln, wurde eine abgewogene Substanzmenge nach den von STUTZER gegebenen Vorschriften mit salzsaurem Magensaft behandelt, im Rückstand der Stickstoff nach KJELDAHLS Methode bestimmt.

Das *Fett* bestimmte ich durch Extraktion mit Äther; der ätherische Extrakt wurde eingedunstet, der Rückstand bei 100° in einem Luftstrom getrocknet und gewogen.

Die Bestimmung der *Rohfaser* geschah nach der gewöhnlichen Methode. (Auskochen von 3 g lufttrockner Substanz mit $1^1/_4$ pCt. Kalilauge etc.)

Zur Ermittlung des *Mineralstoffgehaltes* wurde die Substanz in einer Platinschale erhitzt und der Rückstand gewogen.

Zur Ermittlung des *Wassergehaltes* der frischen Knollen wurde eine abgewogene Quantität derselben in Scheiben geschnitten und im Trockenschrank ausgetrocknet, dann möglichst rasch zerrieben. In einer abgewogenen Portion des so erhaltenen Pulvers bestimmte

ich die noch vorhandene Feuchtigkeit durch Austrocknen bei 100 bis 105°. In letzterer Weise wurde auch der Feuchtigkeitsgehalt der für die Analyse verwendeten lufttrockenen Substanz ermittelt.

Die bei der Analyse erhaltenen Ergebnisse habe ich sowohl auf die frischen Knollen wie auf die Trockensubstanz derselben berechnet.

	Zusammensetzung der frischen Knollen	der Trockensubstanz
Wasser	78,33 pCt.	—
Proteinstoffe	1,50 „	6,68
Amide	1,67 „	7,71
Fett (Ätherextrakt)	0,18 „	0,82
Stickstofffreie Extraktstoffe	16,57 „	76,71
Rohfaser	o,73 „	3,38
Asche	1,02 „	4,70
Trockensubstanz	21,67 pCt.	100,00

Für die Verteilung des Gesamtstickstoffes auf die verschiedenen Stoffgruppen ergeben sich folgende auf die Trockensubstanz der Knollen bezogene Zahlen:

N. in Eiweifsstoffen	0,91 pCt.
N. in Nukleïn und anderen in Magensaft unlöslichen Stoffen	0,13 „
N. in nicht proteïnartigen Substanzen	1,23 „
Gesamtstickstoff	2,27 pCt.

Zur Ergänzung der im vorigen mitgeteilten Resultate habe ich noch die Zuckermengen bestimmt, welche beim Erhitzen des wässerigen Auszuges der Knollen sowie der Gesamttrockensubstanz der Knollen mit verdünnter Salzsäure erhalten wurden.

Die erste Bestimmung wurde in folgender Weise ausgeführt: Eine abgewogene Menge der getrockneten und fein zerriebenen Knollen wurde mit Wasser in der Wärme bis zur Erschöpfung extrahiert, der Extrakt durch Versetzen mit etwas Gerbsäure und mit Bleizucker gereinigt, filtriert, hierauf mittelst Schwefelwasserstoff vom gelösten Blei befreit, dann mit Salzsäure am Rückflufskühler 3 Stunden lang erhitzt (auf 200 ccm Extrakt wurden 20 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,12 zugesetzt). In der neutralisierten Flüssigkeit wurde der Glykosegehalt durch Titration mittelst Fehlingscher Lösung bestimmt. Die so vorgefundene Glykosemenge beträgt, wenn man sie als *Dextrose* in Rechnung stellt, 49,38 pCt. der Knollen-Trockensubstanz.

Nimmt man dagegen an, dafs sich *Galaktose* gebildet hatte (eine Annahme, welche als wahrscheinlicher zu bezeichnen ist, weil ja der Saft der Knollen höchst wahrscheinlich ein *Galaktan* enthält), so berechnet sich die vorgefundene Zuckermenge auf 52,84 pCt. der Knollen-Trockensubstanz.

Nimmt man an, dafs dieser Zucker ausschliefslich durch Inversion eines *Galaktans* entstanden ist, so würde die Knollen-Trockensubstanz 47,6 pCt. Galaktan enthalten.

Eine noch gröfsere Glykose-Quantität erhielt ich, als ich eine abgewogene Portion der getrockneten und fein zerriebenen Knollen *direkt* mit verdünnter Salzsäure kochte. Die in der so erhaltenen Flüssigkeit vorgefundene Glykose betrug, als *Dextrose* in Rechnung gestellt, 60,88 pCt. der Knollen-Trockensubstanz.

Subtrahiert man von dieser Zahl die 49,38 pCt. Glykose (Dextrose), welche der wässerige Auszug geliefert hat, so bleiben 11,50 pCt. übrig (selbstverständlich würde die Differenz noch eine etwas gröfsere sein, falls man in allen Fällen den Zucker als *Galaktose* berechnet).

Es scheint demnach, dafs die Knollen neben einem Galaktan auch noch ein in Wasser unlösliches Kohlenhydrat enthalten, welches beim Kochen mit verdünnten Säuren leicht in Glykose übergeht.

Die im vorigen mitgeteilten Versuchsergebnisse, welche ich nach genauerer Untersuchung der in den Knollen enthaltenen Kohlenhydrate kontrollieren und ergänzen werde, beweisen jedenfalls, dafs der gröfste Teil dessen, was in der obigen Zusammenstellung unter der Bezeichnung „stickstofffreie Extraktstoffe“ aufgeführt ist, aus Kohlenhydraten besteht, welche durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in Glykose übergeführt werden können.

Analytische Belege.

a) Gesamtstickstoff.

1. 1,0775 g lufttrockenes Pulver = 1,0218 g Trockensubstanz[1]) gaben 0,022947 g N. (= 8,1 ccm Barytwasser) = 2,2457 pCt. N. (berechnet auf die Trockensubstanz).

---

1) 100 Teile des lufttrockenen Pulvers enthielten noch 5,1856 Teile Wasser.

2. 1,0252 g lufttr. Pulver = 0,9720 g Tr.-Substz. gaben 0,0223807 g N. (= 7,9 ccm Barytwasser) = 2,3023 pCt. N. (ber. auf die Tr.-Substz.).

Mittel beider Stickstoffbestimmungen = 2,2740 pCt.

B. Stickstoff in Proteïnstoffen.

1. 1,0010 g lufttr. Pulver = 0,9492 g Tr.-Substz. gaben 0,0101988 g N. = 3,6 ccm Barytwasser) = 1,0744 pCt. N. (ber. auf die Tr.-Substz.).

2. 1,0089 g lufttr. Pulver = 0,9567 g Tr.-Substz. gaben 0,0101988 g N. (= 3,6 ccm Barytwasser) = 1,0660 pCt. N. (ber. auf die Tr.-Substz.).

Mittel beider Stickstoffbestimmungen = 1,0702 pCt.

C. Stickstoff in schwer löslicher Stickstoffsubstanz. (Verdauungsversuch.)

2,0141 g lufttr. Pulver = 1,9098 g Tr.-Substz. wurden mit Verdauungsflüssigkeit behandelt. Der Rückstand gab 0,0025497 g N. (= 0,9 ccm Barytwasser) = 0,13 pCt. N. (ber. auf die Tr.-Substz.).

Titer des für die Stickstoffbestimmungen verwendeten Barytwassers: 1 ccm = 0,002833 g N.

D. Fett (Ätherextrakt).

6,0666 g lufttr. Pulver = 5,7524 g Tr.-Sbstz. gaben 0,0475 g = 0,82 pCt. Fett (ber. auf die Tr.-Substz.).

E. Rohfaser.

3,0210 g lufttr. Pulver = 2,8646 g Tr.-Substz. gaben 0,0970 g Rohfaser (nach Abzug der Asche in Rechnung gestellt).

Der Rohfasergehalt der Trockensubstanz berechnet sich demnach auf 3,38 pCt.

F. Mineralstoffe.

1,3713 g Tr.-Substz. des Pulvers lieferten 0,0645 g = 4,7035 pCt. Asche.

G. Gesamtzucker aus dem Pulver, erhalten durch Kochen desselben mit Salzsäure (siehe Text).

Verwendet 3,0552 g lufttr. Pulver. Diese sind = 2,8970 g Tr.-Substz. Von 300 ccm Lösung wurden 100 ccm auf 200 ccm verdünnt und brauchte ich für 10 ccm Fehling-Lösung 17 ccm dieser Verdünnung. 10 ccm Fehling = 0,050 Traubenzucker, somit in 200 ccm = 0,588 Traubenzucker, oder in 300 ccm der unverdünnten Lösung = 1,764 Traubenzucker. — Für 2,8970 Tr.-Sbstz. = 60,88 pCt. Traubenzucker.

H. Zuckerbestimmung in dem mit Salzsäure erhitzten wässerigen Auszug des lufttrockenen Pulvers.

Verwendet 3,0495 g lufttr. Pulver = 2,8916 g Tr.-Substz. Von 200 ccm Urlösung (neutralisiert) wurden 50 ccm auf 100 ccm verdünnt und brauchte ich für 5 ccm Fehling-Lösung (= 0,025 Traubenzucker) 7 ccm Lösung, entsprechend 0,357 Zucker für 100 (resp. 50 ccm Urlösung). Oder die Gesamtlösung (200 ccm)

enthielt 1,4280 g Traubenzucker. Diese sind entstanden aus 2,8916 g Tr.-Substz., somit für 100 g Tr.-Substz. = 49,38 pCt. Traubenzucker.

Zieht man nun vom Gesamtzucker denjenigen des wässerigen Auszuges ab, somit von 60,88 pCt. die 49,38 pCt., so bleiben 11,50 pCt. Zucker, herrührend von Kohlenhydraten, die in Wasser unlöslich.

I. Berechnung des Galaktans aus dem Zuckergehalt des wässerigen Auszuges.

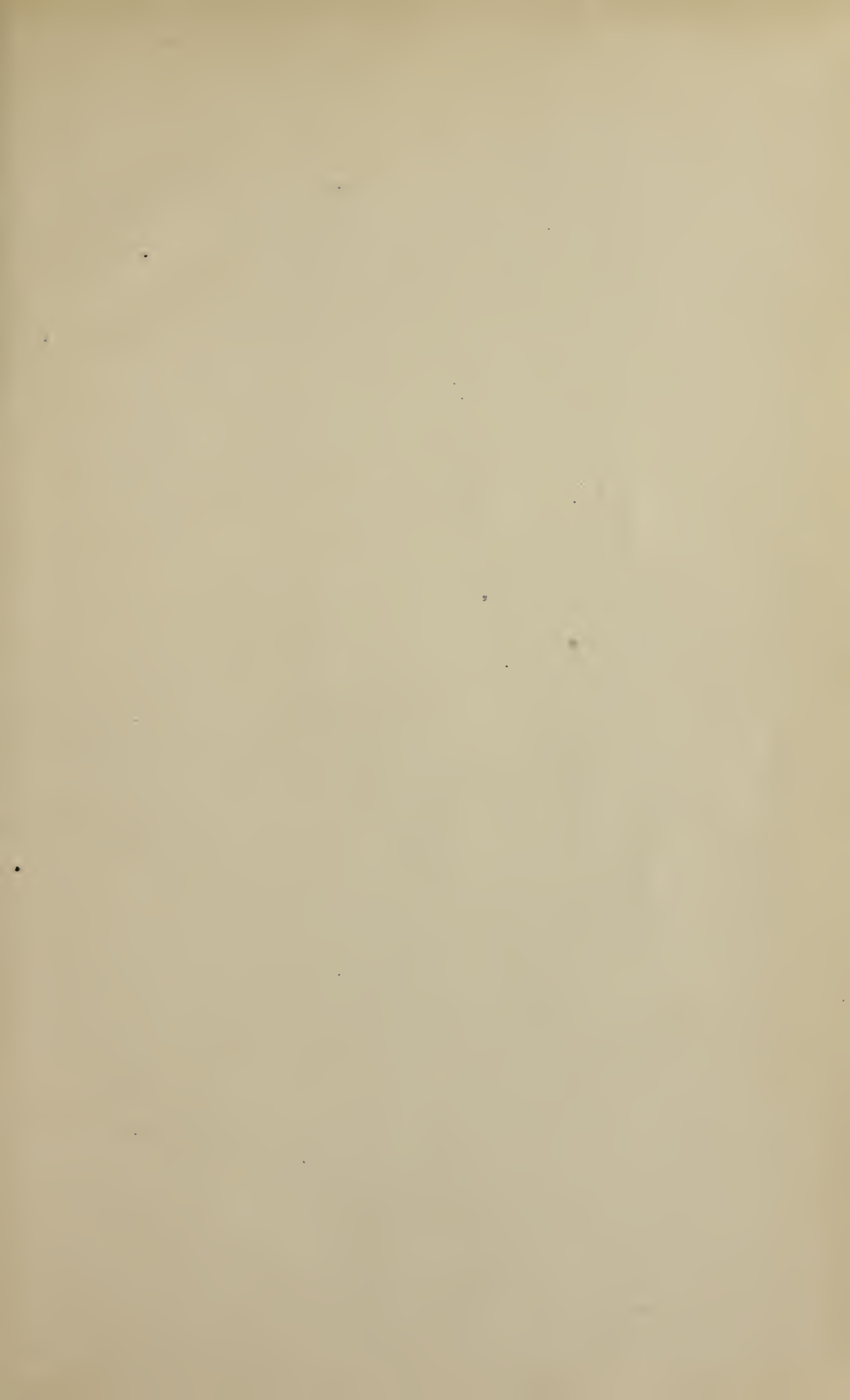
100 Teile Traubenzucker reduzieren nach Soxhlet so viel Kupfer wie 107 Teile Galactose, somit 100 : 107 = 49,38 : x = 52,84 pCt. Galaktose.

Da nun ferner 111 Teile Galaktose aus 100 Teilen Galaktan entstehen können, so sind vorstehende 52,84 pCt. Galaktose = 47,6 Teile Galaktan.

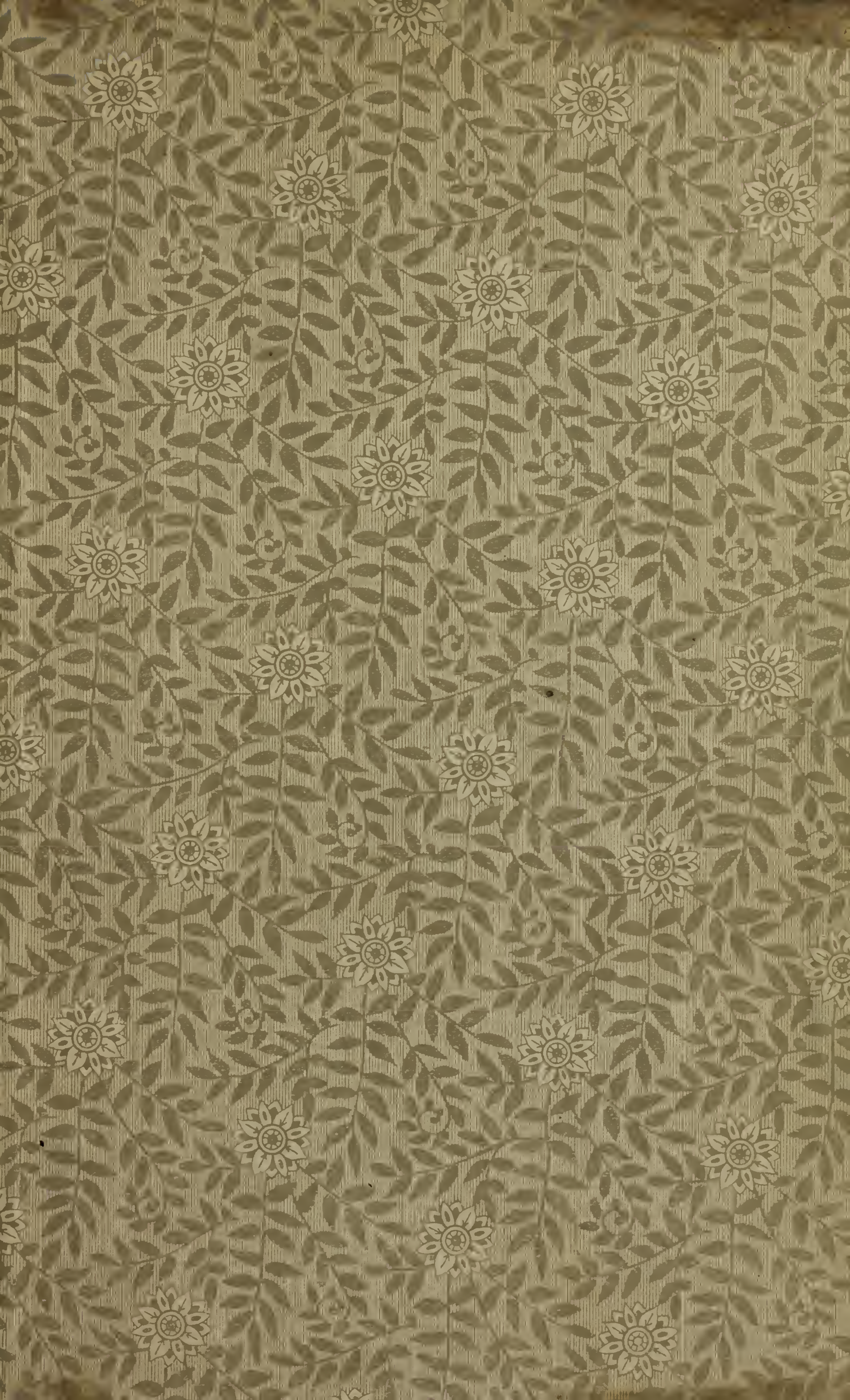


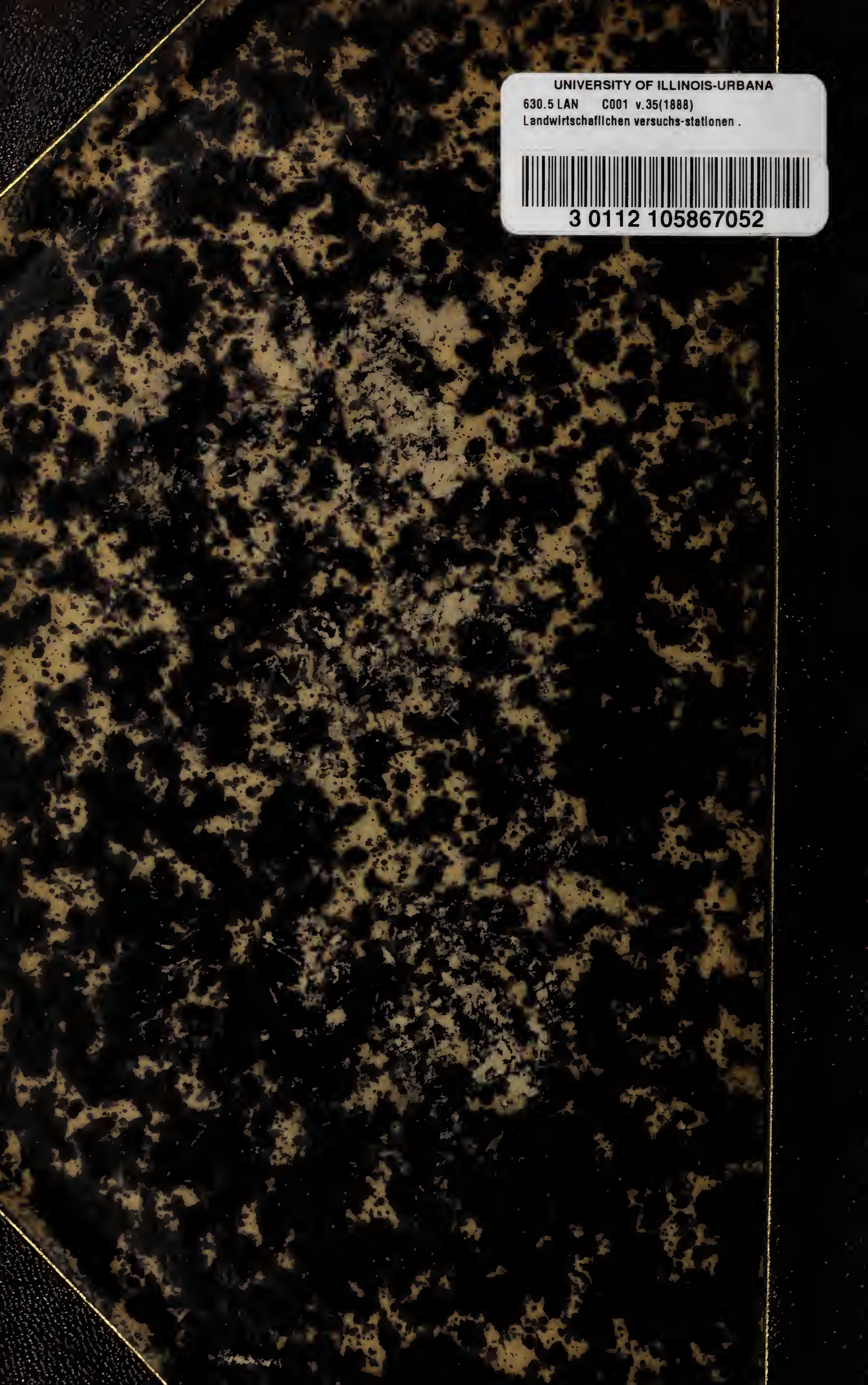











UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA
630.5 LAN C001 v.35(1888)
Landwirtschaflichen versuchs-stationen .
3 0112 105867052